

THESES

présentées à la
FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
pour obtenir le titre
de
DOCTEUR - INGÉNIEUR

par
Christian MIDOL-MONNET
Ingénieur E.N.S.C.T.
Licencié ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE : **ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DE SUSPENSIONS CONCENTRÉES SOLIDE - LIQUIDE.**

DEUXIÈME THÈSE : **RÉACTION DIRECTE CARBONE - AZOTE.**

Soutenues le 9 Mai 1964, devant la Commission d'Examen

Jury :

Président . : M. J. BASTICK

Examineurs : MM. P. LE GOFF
J. GOSSE

UDART & CLEMENT

RELIEURS

11, RUE SAINTE-ANNE, 11
TÉLÉPH. 52.80.09 - NANCY



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555810_0039

THESES

présentées à la
FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY
pour obtenir le titre
de
DOCTEUR - INGÉNIEUR

par
Christian MIDOL-MONNET

Ingénieur E.N.S.C.T.

Licencié ès-Sciences



PREMIÈRE THÈSE : **ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DE SUSPENSIONS CONCENTRÉES SOLIDE - LIQUIDE.**

DEUXIÈME THÈSE : **RÉACTION DIRECTE CARBONE - AZOTE.**

Soutenues le 9 Mai 1964, devant la Commission d'Examen

Jury :

Président . : M. J. BASTICK

Examineurs : MM. P. LE GOFF
J. GOSSE

UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION.

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHHORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - De MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT-CHAPELLE - GUERIN - CHEVALLIER - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. RAUX - LIENHART - PIERRET.

PROFESSEURS

MM.			
URION	Chimie biologique	SCHWARTZ	Exploit. minière
DELSARTE	Analyse supérieure	GAYET	Physiologie
ROUBAULT	Géologie	MANGENOT	Phytopathologie
VEILLET	Biologie animale	MALAPRADE	Chimie
ECHEVIN	Botanique	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	BONVALET	Mécanique physique
BIZETTE	Physique	Mme ROIZEN	Physique
GUILLIEN	Electronique	KERN	Minéralogie
GIBERT	Chimie physique	BASTICK	Chimie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	DUCHAUFOUR	Pédologie
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie ind. orga.
NICLAUSE	Chimie	GARNIER	Agronomie
FAIVRE	Physique appliquée	WEPPE	Minéralogie appli.
AUBRY	Chimie minérale	BERNARD	Géologie appliquée
DUVAL	Chimie	CERF	M.M.P.
COPPENS	Radiogéologie	CHAMPIER	Physique
FRUHLING	Physique	REGNIER	Physico-chimie
SUHNER	Physique expérimentale	GAY	Chimie biologique
HILLY	Géologie	WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	CONDE	Zoologie
CHAPON	Chimie biologique	STEPHAN	Zoologie
HEROLD	Chimie industrielle	EYMARD	Cal. Dif. et Int.
		LIVISALLES	Chimie organique

MAITRES DE CONFERENCES ET PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.			
GOSSE	Génie chimique	Mme HERVE	Math. (propédeutique)
ROCCI	Géologie	AUROUZE	Géologie
VUILLAUME	Psychophysiologie	MARI	Chimie I.S.I.N.
PLAN	Mécanique physique	LAFON	Physique I.S.I.N.
Mme BASTICK	Chimie M.P.C. Epinal	FELDEN	Phys. Théor. et Nucl.
GUDEFIN	Physique	FLECHON	M.P.C. Epinal
HORN	Physique	VIGNES	Physique (Mines)
FRENTZ	Biologie animale	Mlle HUET	Math. (S.P.C.N.)

SECRETAIRE PRINCIPAL : C. CARON

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J. GOSSE

Hommage de respectueuse gratitude

A MES PARENTS

A MA FEMME

En témoignage d'affection

P R E M I E R E T H E S E

-:-:-:-

E T U D E R H E O L O G I Q U E D E S U S P E N S I O N S

C O N C E N T R E E S S O L I D E - L I Q U I D E

-:-:-:-:-

Le présent travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur GOSSE, dans son laboratoire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Nous exprimons à notre Maître notre reconnaissance la plus vive pour l'intérêt qu'il nous a constamment témoigné et pour la formation qu'il nous a permis d'acquérir dans son laboratoire. Nous l'assurons de notre profonde gratitude, pour les conseils qu'il nous a prodigués et l'aide qu'il nous a apportée.

Nous remercions Monsieur le Professeur BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, d'avoir bien voulu nous proposer notre second sujet et accepter de présider notre jury de thèse. Nous lui exprimons également nos remerciements pour les facilités dont l'Ecole nous a fait bénéficier et pour les moyens qui ont été mis à notre disposition.

Nous sommes reconnaissants à Monsieur le Professeur LE GOFF, pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à notre travail, et pour avoir accepté d'être membre de notre jury.

En la personne de Monsieur BROCARD, Directeur des Recherches et du Développement des Etablissements KUHLMANN, et de Monsieur PARIS, nous exprimons notre gratitude à la Société KUHLMANN pour l'aide matérielle qui nous a été accordée au cours de la présente recherche.

Nous ne saurions trop remercier Monsieur LITAIZE, Monsieur PIQUARD, Monsieur ZINT et tout le personnel de l'Atelier de l'E.N.S.I.C. pour l'aide technique précieuse qu'ils nous ont apportée.

Nous garderons le meilleur souvenir de nos camarades de laboratoire, pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

TABLE DES MATIERES

-:-:-:-:-

INTRODUCTION

CHAPITRE PREMIER : ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS.

- 1 - 1 Introduction.
- 1 - 2 Etudes théoriques sur la viscosité d'une suspension.
 - 1-2-1 Suspensions très diluées.
 - 1-2-2 Suspensions moyennement diluées.
 - 1-2-3 Suspensions concentrées.
- 1 - 3 Travaux expérimentaux.
- 1 - 4 Conclusion.

CHAPITRE II : EXPOSE DE LA METHODE EXPERIMENTALE ET DESCRIPTION DES SUSPENSIONS.

- 2 - 1 Dispositif expérimental.
 - 2-1-1 Le viscosimètre.
 - 2-1-2 Système électrique extérieur.
- 2 - 2 Mesures préliminaires.
 - 2-2-1 Masse spécifique.
 - 2-2-2 Analyse granulométrique.
- 2 - 3 Les suspensions
 - 2-3-1 Phase solide.
 - 2-3-2 Phase liquide.
 - 2-3-3 Stabilité des suspensions.
- 2 - 4 Mode opératoire.

...

- 2 - 5 Précision des mesures.
 - 2-5-1 Mesures de viscosité.
 - 2-5-2 Calcul de la concentration.
 - 2-5-3 Analyse granulométrique.

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX.

- 3 - 1 Introduction.
- 3 - 2 Comportement rhéologique des suspensions.
 - 3-2-1 Limite de l'aspect newtonien.
 - 3-2-2 Thixotropie.
- 3 - 3 Viscosités relatives.
 - 3-3-1 Résultats des mesures.
 - 3-3-2 Variation de la viscosité relative avec la concentration.
 - 3-3-3 Influence des paramètres granulométriques de la phase solide.
 - 3-3-4 Viscosités relatives initiales.
- 3 - 4 Méthode de cyclisations successives.
- 3 - 5 Conclusion.

CHAPITRE IV : DISCUSSION DES RESULTATS.

- 4 - 1 Viscosité et concentration.
 - 4-1-1 Domaine des suspensions fortement concentrées.
 - 4-1-2 Variation de la viscosité relative avec la concentration.
 - 4-1-3 Signification de c_F .
- 4 - 2 Influence des paramètres granulométriques.

...

- 4-2-1 Diamètre moyen des particules et agglomération au sein de la phase dispersée.
- 4-2-2 Influence des paramètres de dispersion.
- 4 - 3 Thixotropie et cycles successifs.
 - 4-3-1 Thixotropie et modifications structurales.
 - 4-3-2 Recherche d'une expression mathématique:
 - 4-3-2-1 Cisaillement à vitesse de rotation constante du cylindre extérieur.
 - 4-3-2-2 Cycles.

CONCLUSION.

BIBLIOGRAPHIE.

NOTATIONS.

*

*

*

I N T R O D U C T I O N

-:-:-:-

De nombreux travaux ont montré l'influence, sur la viscosité d'une suspension, de la viscosité du liquide dispersant et de la fraction de volume occupée par la phase solide.

Mais la complexité du problème impose, en vue d'une résolution théorique, le choix de modèles simplifiés, ce qui conduit à des relations différentes, suivant les modèles adoptés. Sur le plan expérimental, la divergence des résultats et les nombreuses anomalies constatées laissent croire à l'influence d'autres facteurs, qui peuvent jouer parfois un rôle prépondérant. Parmi ces facteurs, on peut citer le pouvoir dispersant du liquide vis-à-vis de la phase solide, l'existence éventuelle de charges à la surface des grains, la répartition granulométrique des particules et leur diamètre moyen. L'influence de ce dernier paramètre est cependant contestée par plusieurs travaux expérimentaux.

C'est pourquoi nous avons conduit une série d'expériences tendant à étudier de façon systématique les variations de la viscosité d'une suspension en fonction de la concentration et du diamètre des particules dispersées, en évitant au maximum la sédimentation.

Vu le nombre de publications portant sur ce sujet, et la diversité des systèmes envisagés, une analyse détaillée des travaux antérieurs s'imposait. Cette analyse fait l'objet du chapitre premier de notre travail.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons le dispositif expérimental et le mode opératoire utilisés, ainsi que les matériaux destinés

...

à réaliser les suspensions, et nous évaluons la précision que l'on peut attendre des mesures.

L'exposé et la discussion des résultats expérimentaux concernant le comportement rhéologique des suspensions et l'influence sur la viscosité de la concentration et du diamètre moyen des particules solides, constituent les chapitres III et IV.

** **

**

C h a p i t r e I

-:-:-

ANALYSE DES TRAVAUX ANTERIEURS

-:-:-:-:-

1-1 INTRODUCTION.

La première relation proposée pour rendre compte des variations de viscosité d'une suspension en fonction de sa concentration a été publiée en 1887 par ARRHENIUS (1) sous la forme :

$$\mu_r = \frac{\mu_s}{\mu_0} = e^{kc}$$

où μ_r est la viscosité relative définie comme le rapport de la viscosité μ_s de la suspension à la viscosité μ_0 du liquide, c la concentration pondérale et k une constante.

Mais c'est surtout l'étude d'EINSTEIN (13) qui a attiré l'attention des chercheurs sur ce sujet et a ouvert la voie à de nombreux travaux théoriques et expérimentaux.

1 - 2 - ETUDES THEORIQUES SUR LA VISCOSITE D'UNE SUSPENSION.

La résolution théorique d'un tel problème repose sur le raisonnement suivant :

Le vecteur vitesse $\vec{v}$ du liquide dispersant, en chaque point, doit vérifier simultanément l'équation de continuité pour un fluide incompressible

$$\text{div } \vec{v} = 0$$

et l'équation de NAVIER - STOKES. Cette équation est prise sous la forme donnée par STOKES :

$$\mu \Delta \vec{v} = \text{grad } p$$

...

Ceci suppose que l'on se trouve en régime stationnaire et que le nombre de REYNOLDS est suffisamment faible, pour que le terme d'inertie

$$(\vec{v} \cdot \text{grad}) \cdot \vec{v}$$

soit négligeable devant le terme de frottement $\mu \Delta \vec{v}$. Cette forme présente l'avantage d'admettre pour solution toute combinaison linéaire de deux solutions indépendantes. Cela permet de satisfaire aux conditions physiques du problème qui imposent une infinité de conditions aux limites : en effet, la vitesse du fluide doit prendre une valeur déterminée à la surface de chaque particule.

Or l'augmentation de la viscosité d'une suspension par rapport à celle du liquide pur est la conséquence de la perturbation apportée dans l'écoulement par la présence des particules. Dans ces conditions, la vitesse v_1 du fluide dispersant en un point du système s'exprime sous la forme d'une somme :

$$v_1 = v_0 + v'$$

où v_0 est la vitesse du fluide au même point, en l'absence des particules et v' un terme additionnel rendant compte de la perturbation.

La suite du calcul nécessite la connaissance de v' , que l'on détermine en fonction de v_0 par l'intégration du système :

$$(I) \quad \begin{cases} \text{div } \vec{v} = 0 \\ \mu \Delta \vec{v} = \text{grad } p \end{cases}$$

compte tenu des conditions aux limites.

A partir de ce résultat, il est possible d'évaluer l'énergie dégradée en chaleur $\frac{dW}{dt}$ par unité de temps et de volume de suspension. La viscosité relative s'en déduit, par comparaison avec le terme correspondant $\frac{dW_0}{dt}$ pour le liquide pur.

On peut distinguer, pour l'application de ce raisonnement, trois domaines de concentrations :

Dans les suspensions très diluées, les particules se comportent

comme mécaniquement indépendantes. La perturbation globale est alors la somme des perturbations dues à chaque particule considérée individuellement.

A partir d'une concentration critique, l'effet des forces d'interactions hydrodynamiques ne peut plus être négligé. On entre dans le domaine des suspensions moyennement diluées, caractérisé par une interdépendance des perturbations individuelles.

Enfin, les suspensions concentrées représentent des systèmes très complexes, dans lesquels les interactions entre particules deviennent prédominantes.

1 - 2 - 1) Suspensions très diluées.

On trouve, dans ce domaine, un nombre considérable de travaux s'appliquant à des particules rigides ou déformables de formes diverses, et faisant intervenir différentes hypothèses simplificatrices. Nous nous limiterons au cas simple traité par EINSTEIN ; mais nous décrirons plutôt la méthode de calcul présentée par SADRON (47) qui met plus en lumière les aspects physiques du phénomène.

Le système étudié est constitué par un liquide newtonien et incompressible, en mouvement entre deux plans parallèles et infinis. Ce liquide tient en suspension stable des sphères indéformables, de diamètre grand par rapport à celui des molécules, mais faible devant la distance entre les plans. On se place dans des conditions telles que l'approximation de STOKES puisse être appliquée. On suppose par ailleurs que le liquide adhère parfaitement aux sphères et que la concentration est suffisamment faible pour que les interactions soient négligeables, vu la grande distance séparant les particules.

SADRON s'intéresse d'abord au cas d'une sphère unique, de rayon a ; cette sphère est introduite dans le liquide dont le vecteur vitesse en chaque point est défini par ses trois composantes :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} u_o & = & Dy \\ v_o & = & 0 \\ w_o & = & 0 \end{array} \right. \quad \dots$$

où y désigne la direction perpendiculaire aux deux plans et D le gradient de vitesse $\frac{dv_0}{dy}$, constant dans toute la masse du liquide.

La présence de la sphère modifie le vecteur vitesse, dont les nouvelles composantes s'écrivent :

$$\begin{cases} u_1 = Dy + u' \\ v_1 = v' \\ w_1 = w' \end{cases}$$

L'énoncé du problème est complété par l'adjonction de deux conditions aux limites. A la surface de la particule, la condition de parfaite adhérence du liquide se traduit par l'égalité des vitesses du solide et du liquide au point considéré. A grande distance au contraire, les perturbations u' , v' et w' doivent s'annuler, de sorte que :

$$\begin{cases} u_{1\infty} = Dy \\ v_{1\infty} = 0 \\ w_{1\infty} = 0 \end{cases}$$

Pour déterminer le mouvement de la sphère, on procède à une première intégration du système (I), la première condition aux limites étant définie par une valeur choisie arbitrairement pour la vitesse de la particule. Les composantes additionnelles u' , v' et w' ainsi obtenues permettent de calculer la résultante des forces $\vec{R}$ et le couple résultant $\vec{M}$ exercés par le liquide sur la particule. Dans les conditions de l'approximation de STOKES, la valeur nulle du terme d'inertie entraîne :

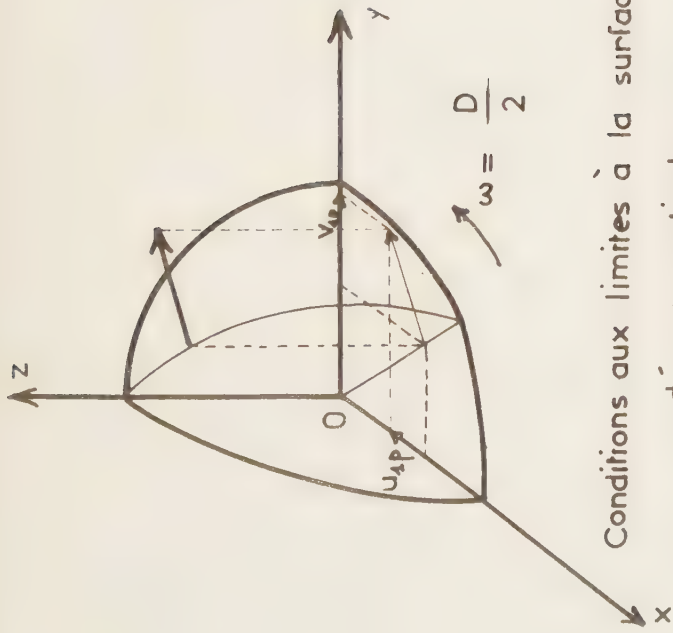
$$\begin{cases} \vec{R} = 0 \\ \vec{M} = 0 \end{cases}$$

Il en résulte deux relations, d'où l'on peut tirer la vitesse réelle de la particule, en translation et en rotation.

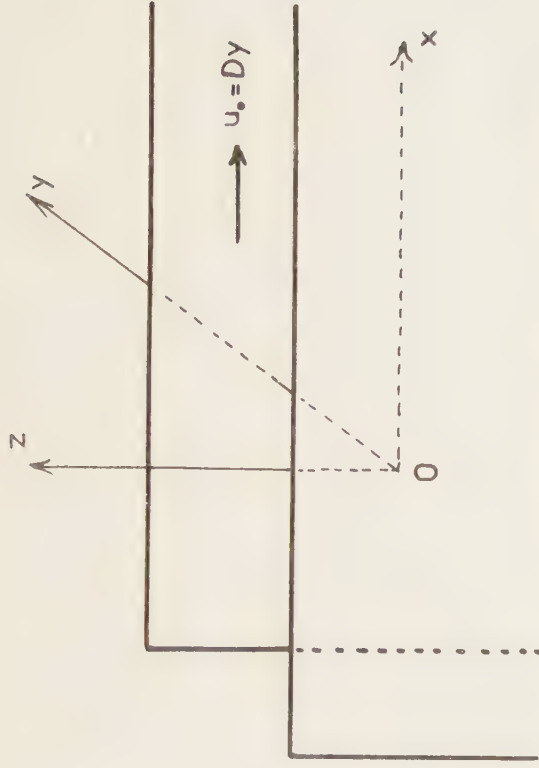
Dans le cas qui nous occupe, on montre que la sphère est animée d'un mouvement de translation à la vitesse qu'aurait le fluide en son centre, en écoulement non perturbé, et d'un mouvement de rotation uniforme autour de l'axe Oz , à la vitesse :

$$\omega = \frac{D}{2}$$

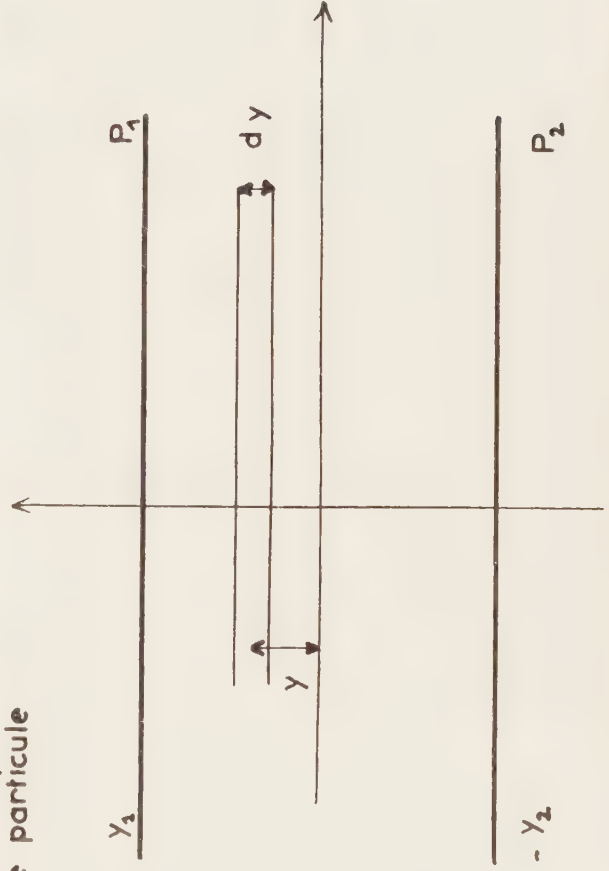
...



Conditions aux limites à la surface
d'une particule



Ecoulement de COUETTE



Intégration de SADRON

FIGURE 1

Par conséquent, à la surface de la particule :

$$\begin{cases} u_{1p} &= \frac{1}{2} Dy \\ v_{1p} &= -\frac{1}{2} Dx \\ w_{1p} &= 0 \end{cases}$$

Une deuxième intégration du système (I), compte tenu de ces nouvelles conditions aux limites, fournit alors les valeurs de u' , v' et w' .

Pour passer au cas d'une suspension infiniment diluée, on considère le volume limité par deux plans P_1 et P_2 parallèles au plan xOz et d'ordonnées respectives y_1 et $-y_2$ (fig. I). La sommation des perturbations dues à chaque sphère peut se faire tout d'abord sur une couche d'épaisseur dy , parallèle au plan xOz , puis sur tout le volume, en intégrant par rapport à y . Le résultat de ce calcul prouve que l'addition de particules au liquide a seulement pour effet de diminuer la vitesse relative U du fluide dans le plan P_1 par rapport au plan P_2 :

$$U = Dd (1 - 2,5 n v_s) = U_0 (1 - 2,5 n v_s)$$

où v_s est le volume d'une sphère et n le nombre de particules par unité de volume de suspension.

Mais la contrainte de cisaillement $\mathcal{E}$ au niveau de ces deux plans reste inchangée. Par suite :

$$\mathcal{E} = \frac{M_0}{d} \frac{U_0}{d} = \frac{M_s}{d} \frac{U}{d}$$

et :

$$M_0 = M_s (1 - 2,5 n V)$$

Puisque n est petit, cette expression est équivalente à la relation classique d'EINSTEIN :

$$M_s = M_0 (1 + 2,5 c)$$

En utilisant les mêmes hypothèses simplificatrices qu'EINSTEIN, HATSCHEK (27) avait calculé l'énergie nécessaire pour déplacer une plaque de verre à la surface d'une suspension et en avait déduit la relation :

$$M_s = M_0 (1 + 4,5 c)$$

Mais ARRHENIUS (2) a émis des doutes quant à la validité de

1 - 2 - 2) Suspensions moyennement diluées.

Quand la concentration augmente, la distance moyenne séparant les particules ne peut plus être considérée comme infinie. Ceci entraîne la prise en considération de phénomènes tout à fait négligeables pour les suspensions très diluées. En particulier, les régimes d'écoulement créés par deux particules suffisamment proches peuvent interférer, avec apparition de maxima et de minima dans la répartition des vitesses au sein du liquide. De plus, des forces à court rayon d'action du type Van der Waals provoquent un effet d'agrégation, conduisant à des structures plus ou moins stables.

Le problème des interactions hydrodynamiques entre plusieurs sphères de même dimension a été traité, en 1936 par GUTH et SIMHA (25). Pour un système de deux sphères voisines, les conditions aux limites à la surface de chacune d'elles subissent une modification due à la présence de l'autre particule. La méthode utilisée ici consiste à compenser cette perturbation par une composante additionnelle au vecteur vitesse. Cette composante prend, à la surface de chaque sphère, une valeur égale, mais de signe opposé, à la perturbation créée par l'autre sphère, et une valeur nulle à distance infinie. On peut alors, par réflexions successives, satisfaire aux conditions aux limites pour toutes les particules en suspension. En première approximation, ces conditions sont satisfaites seulement de façon moyenne sur toute la surface de la sphère.

GUTH, SIMHA et GOLD (21) aboutissent ainsi à la relation :

$$\mu_r = 1 + 2,5 c + 14,2 c^2 + \dots$$

Cette relation, corrigée en fonction des résultats de BURGERS et SAITO (48), pour tenir compte du volume d'exclusion mutuelle des sphères, se transforme en :

$$\mu_r = 1 + 2,5 c + 12,6 c^2 + \dots$$

DE BRUIJN (3) a essayé d'appliquer une méthode empirique au même problème. Il suppose que la fluidité relative :

$$\varphi_r = \frac{1}{\mu_r}$$

s'exprime sous forme d'une expression quadratique exacte en c :

$$\varphi_r = 1 + \alpha c + \beta c^2$$

Les coefficients α et β sont choisis de façon à retrouver la relation d'EINSTEIN pour les valeurs très faibles de c et à obtenir une fluidité nulle pour la concentration correspondant à l'entassement cubique compact. On obtient ainsi :

$$\mu_r = 1 + 2,5 c + 4,70 c^2 + 0 (c^3)$$

Un autre calcul du même auteur tient compte seulement du volume d'exclusion mutuelle des sphères et conduit à l'expression :

$$\mu_r = 1 + 2,5 c + 2,5 c^2 + \dots$$

Mais, comme le fait remarquer SIMHA, il semble parfaitement arbitraire d'arrêter au terme en c^2 le développement de φ_r , à supposer encore qu'un tel développement existe.

Une étude plus complète du phénomène a été présentée par VAND(53), dont le calcul comporte trois parties.

On cherche tout d'abord la variation de viscosité d'une suspension diluée de sphères, quand on augmente sa concentration d'une quantité dc . On néglige les interactions possibles entre les particules déjà en suspension et les particules ajoutées et on écrit, conformément à la relation d'EINSTEIN :

$$\frac{d \mu_r}{\mu_r} = 2,5 dc$$

ou sous forme intégrée :

$$\mu_r = \exp (2,5 c) \quad (2)$$

La deuxième opération consiste à déterminer la répartition des vitesses au sein du liquide, quand on tient compte des interactions hydrodynamiques. VAND utilise une méthode analogue à celle de GUTH et SIMHA et montre que l'on doit introduire dans la relation (2) un terme correctif, ce qui donne :

...

$$\text{Log } \frac{M}{r} = \frac{2,5 c}{1 - Q c} \quad (3)$$

Enfin, dans une troisième étape, VAND considère l'effet des collisions entre particules, en négligeant l'influence du mouvement Brownien. Deux particules, situées dans une même couche liquide, se déplacent à la même vitesse et leur distance reste constante. Mais des collisions peuvent se produire entre deux sphères situées dans des couches différentes, donc animées de vitesses inégales. L'auteur suppose que, lors d'une telle collision, les deux sphères roulent l'une sur l'autre, jusqu'à être de nouveau séparées par les forces de cisaillement. Dans le cadre de ce modèle, il calcule le temps de contact t des deux particules et le temps total T , pendant lequel chaque sphère perd son individualité lors de ses collisions avec les autres.

En moyenne, ce temps T , rapporté à l'unité, prend la valeur :

$$T = r_2 c$$

Ceci signifie qu'il existe à chaque instant, dans la suspension, une concentration

$$c_2 = T c_1 = r_2 c_1^2$$

de doublets, c_1 étant la concentration de particules individuelles. On peut calculer de même la concentration de triplets

$$c_3 = T c_2$$

$$c_3 = r_3 c_1 c_2 = r_3 r_2 c_1^3$$

puis des agrégats d'ordre supérieur. On obtient ainsi un système d'où l'on tire les valeurs de c_1 , c_2 , c_3 , ... sous forme de séries infinies des puissances entières de c .

Si l'on néglige l'énergie transformée en chaleur lors des chocs, tout se passe comme si la suspension était constituée d'un mélange de particules de formes diverses, chacune étant caractérisée par son facteur de forme k_i . Dans la formule (3), le coefficient du numérateur doit être alors remplacé par un facteur de forme moyen

$$\bar{k} = \frac{k_1 c_1 + k_2 c_2 + k_3 c_3 + \dots}{c}$$

ce qui donne :

$$\text{Log } \mu_r = \frac{k_1 c + \frac{1}{2} (k_2 - k_1) c^2 + \dots}{1 - Qc}$$

et sous forme numérique, compte tenu du volume de liquide retenu par chaque agglomérat :

$$\mu_r = 1 + 2,5 c + 7,35 c^2 + 0 (c^3)$$

MASON (38) et ses collaborateurs se sont penchés spécialement sur le problème du mouvement de sphères en suspension dans un liquide, pendant une expérience de cisaillement. Partant d'hypothèses théoriques tirées d'observations directes au microscope, ils ont obtenu une relation qui diffère de la précédente par la valeur plus élevée du coefficient du terme quadratique :

$$\mu_r = 1 + 2,5 c + 10,05 c^2 + 0 (c^3)$$

En résumé, c'est par la valeur de ce coefficient que se distinguent les diverses représentations proposées pour la viscosité relative, sous forme d'une fonction polynomiale de la concentration. Ceci ne constitue pas une différence importante, vu l'ordre de grandeur des concentrations envisagées. De plus, les valeurs théoriques ne sont pas trop éloignées des valeurs obtenues expérimentalement pour le même coefficient.

1 - 2 - 3) Suspensions concentrées.

Relativement peu de travaux ont été consacrés aux systèmes concentrés. Vu la difficulté de connaître la structure détaillée de la suspension et la nature des forces qui s'exercent entre les particules, les auteurs se sont limités à des méthodes d'approche empiriques.

ROBINSON (45) a mis l'accent sur le fait qu'on ne peut identifier le volume total de liquide contenu dans la suspension au volume de liquide libre, dans lequel se déplacent les particules. Ce volume libre est en général inférieur au volume total, par suite de l'immobilisation de liquide entre les particules dispersées. Il peut être défini en référence au phénomène de sédimentation libre sous la forme

$$v_L = 1 - S'c$$

où S' est le volume du sédiment que donnerait l'unité de volume de la phase solide.

L'auteur pose une relation de proportionnalité inverse entre ce volume libre et la viscosité spécifique, ce qui conduit à l'expression :

$$\mu_{sp} = \mu_r - 1 = \frac{kc}{1 - S'c}$$

Partant de la même idée, MOONEY (39) procède différemment. Il cherche la solution d'une équation fonctionnelle obtenue par le raisonnement suivant : une suspension de concentration

$$c = c_1 + c_2$$

peut être préparée soit par addition de c_1 au liquide pur, puis de c_2 à la première suspension, soit par le processus inverse et sa viscosité ne doit pas dépendre du mode de préparation. Or la première addition fait augmenter la viscosité du système de la valeur μ_0 à la valeur μ_1 telle que :

$$\frac{\mu_1}{\mu_0} = H(c_1)$$

H étant pour l'instant une fonction inconnue.

La seconde addition provoque une nouvelle augmentation de viscosité due :

- d'une part à une augmentation de la concentration estimée par rapport au volume non occupé par c_1 , soit :

$$\psi_{2-1} = \frac{c_2}{1 - kc_1}$$

- d'autre part à l'action de c_1 sur le liquide inaccessible à c_2 , qui fait que le terme $H(c_1)$ doit être remplacé par un terme

$$H\left(\frac{c_1}{1 - kc_2}\right)$$

MOONEY précise que ce deuxième effet doit forcément se produire, puisque la viscosité finale ne doit pas dépendre de l'ordre des additions de c_1 et de c_2 . La viscosité de la suspension de concentration

$$c = c_1 + c_2$$

...

est donnée alors par :

$$\frac{\mu_2}{\mu_0} = H(c_1 + c_2) = H\left(\frac{c_1}{1 - kc_2}\right) H\left(\frac{c_2}{1 - kc_1}\right)$$

La solution de cette équation est de la forme :

$$\mu_r = H(c) = \exp\left(\frac{2,5 c}{1 - kc}\right) \quad (4)$$

où k est le coefficient d'entassement. L'auteur admet que cette forme tient compte implicitement des interactions hydrodynamiques.

Pour des sphères non uniformes dont les diamètres suivent une loi de répartition continue, l'équation (4) se transforme en :

$$\text{Log } \mu_r = 2,5 \int_0^c \frac{dc_i}{1 - \int_0^c \lambda_{ji} dc_j}$$

Dans cette nouvelle relation le coefficient d'entassement λ_{ji} est une fonction continue du rapport de dimensions ℓ_{ij} des particules, qui tend vers zéro avec ℓ_{ij} , vers l'unité pour les valeurs infinies de ℓ_{ij} et présente un maximum

$$\lambda_{jj} = k$$

pour $\ell_{ij} = 1$.

La méthode de BRINKMAN (5) est analogue à celle de MOONEY. Mais il calcule l'augmentation de viscosité due à l'addition d'une particule à une suspension considérée comme un liquide pur. Cette dernière approximation est valable seulement si le diamètre de la particule ajoutée est très supérieur à celui des sphères déjà en suspension et la solution obtenue ne peut s'appliquer qu'à des sphères non uniformes de dimensions très dispersées. Dans ces conditions, BRINKMAN écrit :

$$\frac{\mu\left(\frac{n+1}{V+v_0}\right)}{\mu\left(\frac{n}{V}\right)} = 1 + 2,5 \frac{v_0}{V+v_0}$$

où V est le volume de suspension contenant n particules sphériques de volume v_0 .

...

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\mu_r = (1 - c)^{-2,5}$$

ROSCOE (46) a essayé d'étendre ce calcul à des suspensions de sphères uniformes. Il aboutit à une expression :

$$\mu_r = (1 - \alpha c)^{-2,5}$$

dans laquelle α varie avec la concentration, de 1 pour $c = 0$ à 1,35.

Enfin SIMHA (49) a proposé un modèle permettant de traiter le problème sur un plan purement hydrodynamique. Dans toutes les théories antérieures, les particules étaient considérées, du point de vue de leurs interactions mutuelles, comme des points géométriques. Le potentiel d'interaction varie alors comme le rapport $\frac{a^3}{r^3}$, où r est la distance des centres de deux sphères quelconques. Au contraire, les dimensions finies des grains en suspension introduisent un effet atténuateur qui augmente avec la concentration ; SIMHA essaie d'en tenir compte en supposant chaque sphère entourée d'une "cage" également sphérique, de rayon b et concentrique à la particule. A l'intérieur de la cage, le liquide satisfait à l'équation de STOKES, tandis qu'à l'extérieur, la présence des autres particules a pour effet d'annuler la vitesse relative du liquide à la surface de la cage. Le traitement mathématique fournit la solution :

$$\mu_r = 1 + 2,5 \lambda(y) c$$

où :

$$y = \frac{a}{b}$$

et $\lambda(y)$ est une fonction complexe de y mesurant les interactions de la particule centrale avec toutes celles qui l'entourent :

$$\lambda(y) = \frac{4(1 - y^7)}{4(1 + y^{10}) - 25y^3(1 + y^4) + 42y^5}$$

...

On suppose que η varie avec la concentration sous la forme :

$$\eta^3 = \frac{c}{f^3}$$

pour les valeurs faibles de c , et

$$\eta^3 = \frac{c}{f^3 \left(1 - \frac{c^{1/3}}{f}\right)^3}$$

pour les fortes valeurs. f est une constante telle que :

$$c_{\max} = \frac{f^3}{8}$$

SIMHA a comparé ses résultats avec ceux de MOONEY et de EILERS, pour

$$f = 1,81$$

et il obtient des valeurs intermédiaires à celles données par ces deux équations.

1-3 TRAVAUX EXPERIMENTAUX.

Il serait difficile de citer tous les auteurs qui ont abordé expérimentalement le problème de la rhéologie des suspensions. Un certain nombre de publications portent sur des systèmes particuliers, d'intérêt pratique immédiat, mais qui se prêtent mal à des études fondamentales, vu leur structure complexe et mal définie. Dans un esprit tout différent, d'autres travaux ont été entrepris pour vérifier, sur des systèmes plus ou moins simples, différentes relations théoriques et en particulier l'équation d'EINSTEIN.

La première tentative dans ce sens remonte à 1911. Elle est due à BANCELIN (4) qui a examiné, à l'aide d'un viscosimètre d'OSTWALD des suspensions aqueuses de mastic contenant des particules sphériques de diamètre 0,3 à 5 μ . Les mesures effectuées à 20°C donnent une viscosité relative indépendante de la dimension des sphères et qui est une fonction linéaire de la concentration :

$$\mu_s = \mu_o (1 + 2,9 c)$$

...

Une telle relation est encore valable pour des solutions aqueuses de glycérine, de sucre ou d'acide sulfurique, avec une constante k variant de 2,6 à 3. L'écart entre les valeurs expérimentales et la valeur théorique de 2,5 se justifie, si l'on considère que pour les concentrations très faibles, les variations de viscosité sont de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure.

Les premières divergences par rapport à la théorie ont été signalées par ODEN (40), qui travaillait sur des hydrosols de soufre. Dans de tels systèmes, le diamètre moyen des globules dispersés est inférieur au micron et dans le cas qui nous occupe atteignait respectivement 10μ et 100μ . ODEN a remarqué que, à partir d'une concentration critique, la viscosité ne variait plus linéairement en fonction de c . De plus, elle présentait une nette augmentation quand la dimension des particules diminuait. Pour expliquer cette anomalie, HATSCHEK (28) suppose la présence de couches adsorbées à la surface des grains ; il est alors nécessaire d'admettre une épaisseur de couche constante et égale à $0,87 \mu$ environ, quel que soit le diamètre des particules.

Plus récemment, DUCLAUX et SACHS (10) ont essayé de déterminer dans quelle mesure l'équation d'EINSTEIN s'applique à des particules irrégulières et non solvatées. Ils ont utilisé, dans ce but, des grains de carborundum de $0,2$ à $0,3 \mu$. Mais les valeurs obtenues pour la constante k se répartissent autour d'une moyenne de 19,2, tandis que des lamelles d'iodure de plomb donnent des valeurs de 4,5 à 5,9, suivant la concentration. Selon les auteurs, la forme irrégulière des particules pourrait créer des turbulences au voisinage de leur surface, ce qui expliquerait ces chiffres élevés.

Un nouvel essai a été effectué par DONNET (11), sur des grains de carbone black, stabilisés par oxydation superficielle au moyen d'hypochlorite de sodium. Les résultats confirment ceux de l'étude précédente, avec, toutefois des valeurs plus faibles de la constante, proches de 7,8. Parmi les explications suggérées, la plus probable serait un phénomène d'agglomération des particules.

De la même façon, la relation théorique d'HATSCHEK :

$$\mu_r = 1 + 4,5 c$$

a donné lieu à plusieurs vérifications expérimentales.

C'est ainsi que HUMPHREY et HATSCHEK (31) ont montré pour la première fois que des particules sphériques pouvaient conduire à un comportement non newtonien. Des granules d'amidon de diamètre moyen 3μ et un mélange de toluène et de tétrachlorure de carbone constituaient les deux phases des suspensions étudiées. La diminution de viscosité observée quand on augmente le taux de cisaillement n'a pu être expliquée à l'époque de façon satisfaisante. HATSCHEK et JANE (29) ont à nouveau constaté cet effet, en 1926 pour des concentrations comprises entre 2 et 8 %. Quant à la valeur de la constante de la relation d'HATSCHEK, elle est très supérieure à 4,5 et peut atteindre 18 pour une concentration de 6 %. En 1911, HARRISON (26) avait trouvé la valeur 4,75 pour des suspensions aqueuses d'amidon de concentration allant jusqu'à 30 %.

Plusieurs expérimentateurs se sont intéressés aux suspensions diluées.

Par exemple, EIRICH et GOLDSCHMID (15) ont vérifié, dans un viscosimètre du type COUETTE l'équation théorique de GUTH et SIMHA jusqu'à une concentration de 6 %. Dans le cas d'un écoulement capillaire au contraire, les résultats obtenus sont plus faibles que ne le laisserait prévoir la théorie.

La même année, EIRICH, BUNZL et MARGARETHA (14) ont entrepris une série de mesures en utilisant comme matériaux solides :

- des sphères de verre de diamètre 125 à 205 μ et de densité 2,81, dispersées dans une solution de nitrate mercurique en milieu nitrique concentré.
- des spores végétales de diamètre 4 à 5,5 μ et de poids spécifique 0,8 g/cc, suspendues dans un mélange d'huile et de tétrachloréthane de densité 1,37. Dans ces conditions, il se produit

un gonflement et une coagulation, mais les particules sont assez fines pour donner des suspensions stables.

- des cellules de levure affectant la forme de disques, en suspension aqueuse.

Il est précisé, dans les deux derniers cas, que la concentration est sujette à une erreur de 10 %. Pour déterminer l'influence du mode de cisaillement, les auteurs ont utilisé un viscosimètre rotatif, un appareil à chute de bille, et quatre viscosimètres à tube capillaire. Leurs résultats vérifient la relation :

$$\mu_r = 1 + 2,5 c + 8 c^2 + 40 c^3$$

Pour des concentrations inférieures à 3 %, on retrouve l'équation d'EINSTEIN. Cependant MARK (37) a analysé très soigneusement ce travail et a montré que la constante k varie en fait, à dilution infinie, de 1,9 à 3, suivant la suspension et le viscosimètre utilisés.

Beaucoup plus tard, VAND (53) a obtenu l'expression :

$$\mu_r = 1 + 2,5 c + 7,17 c^2 + 16,2 c^3 + \dots$$

sur des billes de verre de 100 à 160 μ de diamètre, suspendues dans une solution aqueuse saturée d'iodure de zinc, additionnée de glycérine. Au cours de cette étude, il a pu mettre en évidence des divergences dans les résultats donnés par plusieurs appareils de mesure ; il a attribué cet effet à la présence d'une couche de liquide pur à la paroi du viscosimètre et calculé l'épaisseur de cette couche. Moyennant une correction sur la concentration, il trouve ainsi des valeurs en bon accord avec les résultats théoriques établis par ailleurs.

Il faut citer également la représentation préconisée par ROBINSON (45), pour l'application de son modèle théorique :

$$\frac{c}{\mu_{sp}} = f(c)$$

où $f(c)$ est une fonction linéaire.

L'auteur a apporté lui-même une confirmation expérimentale sur

...

des suspensions de sphères de verre ($D < 30 \mu$), dans différents liquides. Toutefois, il admet un comportement newtonien, alors que la viscosité mesurée diminue quand le gradient de vitesse passe de 100 à 640 sec^{-1} . De plus, il est obligé d'adopter une valeur de k différente de 2,5.

TING (51) a repris des essais, à partir de particules de formes très variées, de la sphère au cristal cubique, et couvrant une large gamme de dimensions. Son interprétation repose sur l'hypothèse suivante : il est toujours possible d'assimiler statistiquement un entassement quelconque, de porosité ϵ , à la superposition de deux entassements réguliers, de porosités ϵ_1 et ϵ_2 encadrant ϵ . Or, on conçoit qu'il doive exister une concentration théorique c_m pour laquelle les particules en suspension forment un entassement compact et donnent une viscosité infinie. Dans tous les cas, TING obtient effectivement une droite :

$$\frac{c}{\mu_{sp}} = \alpha c + \beta$$

dont l'intersection avec l'axe des concentrations fournit c_m . Ceci lui permet de déterminer ϵ et le pourcentage F_4 de l'un des deux modes d'entassement :

$$F_4 = \frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1}$$

Mais son procédé devient contestable, quand il évalue F_4 en fonction du seul rapport $\frac{\mu_0}{R}$, où R est la densité de la phase solide relativement au liquide. Ceci revient à attribuer la formation d'agglomérats au phénomène de sédimentation, ce qui est inacceptable pour une suspension supposée stable.

Dans une optique plus empirique, d'autres formules ont été proposées, pour rendre compte des résultats expérimentaux. La plus courante est une équation analogue à celle d'ARRHENIUS, adoptée par RICHARDSON (42) pour des émulsions du système eau-huile, par D.G. THOMAS (50) pour des suspensions aqueuses d'oxydes métalliques et de graphite, ou, sous forme modifiée, par GREEN et WELTMANN (22) pour des suspensions de pigments

$$\mu_s = (\mu_o + a) e^{kc}$$

où a est une constante

et par BROUGHTON et SQUIRES (6) dans le domaine des émulsions :

$$\text{Log } \mu_r = X(c \pm c_o)$$

BROUGHTON et WINDEBANK (7) ont examiné des suspensions diluées de billes de verre et de kaolin dans des liquides organiques, en se fixant comme but d'étude l'effet de l'agglomération des particules sur la viscosité. Ils ont trouvé que, pour des diamètres compris entre 50 et 200 μ , la relation d'EINSTEIN s'applique, à concentration inférieure à 2 %, mais avec une constante de 2,7. Par contre, au-dessous de 50 μ , les résultats sont en désaccord total avec la théorie. Les auteurs ont essayé de rattacher cela à la notion de taux d'agglomération, qui serait fonction du mouvement Brownien dont l'importance varie avec la dimension des particules.

Le même problème a été abordé par Mc DOWELL et USHER (12), qui ont montré expérimentalement que des particules chargées ne se répartissent pas uniformément au sein d'un liquide organique, mais forment des agrégats, qui retiennent un certain volume de liquide mort. Ces agrégats peuvent être détruits par un cisaillement, ce qui se traduit par une diminution de viscosité. L'addition d'un "colloïde protecteur" peut empêcher l'aggrégation et la suspension obtenue se comporte comme un liquide newtonien.

Une controverse reste ouverte, quant à l'influence éventuelle des dimensions des particules sur la viscosité d'une suspension. D'une part les travaux de WILLIAMS (59) viennent confirmer les résultats d'ODEN. De même, RICHARDSON (43) a mis en évidence une relation de proportionnalité inverse entre la viscosité d'émulsions et le diamètre des globules dispersés. Des effets analogues sont signalés par PRYCE - JONES (41) et par THOMAS (50). Cependant, aucune relation quantitative n'est donnée, si ce n'est par THOMAS qui exprime les variations du coefficient α dans sa relation

$$\text{Log } \mu_r = \alpha c$$

sous la forme :

$$\alpha = 2,5 + \frac{1}{\sqrt{D_p}}$$

...

où D_p est le diamètre moyen de sphère équivalente calculé sur une base pondérale.

En revanche, S.G. WARD⁽¹⁶⁻³⁰⁾₅₅₋₅₆ et les chercheurs du laboratoire de l'Université de Birmingham abondent dans le sens contraire. Tous les travaux entrepris sur des suspensions de billes de plexiglas dans une solution aqueuse de glycérine et de nitrate de plomb n'ont pas permis de se prononcer d'une façon définitive quant à l'influence de la loi de répartition des diamètres des particules et du rapport de dimensions de la phase solide. Par contre, il semble qu'il n'y ait pas de variation cohérente de la viscosité avec le diamètre moyen des sphères.

Toutefois, dans un travail plus récent, EVESON (17) a constaté que, pour des sphères de faible diamètre, le comportement rhéologique dépend du volume d'agent dispersant ajouté à la suspension, mais que la viscosité relative varie avec le diamètre moyen, au-dessous d'une certaine dimension, quel que soit le volume d'agent dispersant ajouté.

Nous terminerons cette analyse en décrivant les travaux de GREEN et WELTMANN⁽²³⁻²⁴⁾ qui représentent la seule étude expérimentale quantitative publiée sur le phénomène de thixotropie. Les auteurs considèrent que ce comportement est dû à une évolution structurale particulière du fluide. Cette particularité se manifestera, par exemple, par un effet de retard dans le rétablissement de la structure, après relaxation des contraintes. Dans un viscosimètre rotatif, la dégradation structurale peut être obtenue soit par cisaillement continu à vitesse constante, soit par une augmentation de la vitesse de rotation ; dans un écoulement à travers un tube au contraire, ces deux phénomènes indépendants se superposent.

Pour caractériser la dégradation structurale d'une substance thixotrope, GREEN et WELTMANN définissent donc deux coefficients constants :

- Un coefficient de dégradation avec le temps :

$$B = - \frac{dU}{dt} \times t \quad (22)$$

où U est la viscosité plastique à l'instant t . WELTMANN a montré en effet, sur les fluides qu'il a examinés, que B est une constante pour un système donné.

...

- Un coefficient de dégradation avec le taux de cisaillement, M tel que, quand on augmente progressivement la vitesse de rotation jusqu'à une valeur maximum ω_0 :

$$\exp \left(\frac{2 U}{M} \right) = \frac{k}{\omega_0^2}$$

Par ailleurs, l'obtention d'un cycle d'hystérésis est présentée comme le seul critère valable pour détecter la thixotropie et une expression théorique est donnée, pour la valeur de l'aire d'un cycle.

La vérification expérimentale est faite sur des suspensions de pigments.

1-4 CONCLUSION.

Nous avons passé en revue, dans ce chapitre, les principaux travaux théoriques et expérimentaux sur la viscosité des suspensions.

Nous avons essayé d'une part de donner une idée assez précise des différentes méthodes d'approche théorique du problème, d'autre part de montrer l'évolution des recherches sur le plan expérimental.

Il ressort de tout ceci que les formules théoriques ne représentent qu'une évaluation plus ou moins approchée de la réalité par le fait qu'on néglige un certain nombre de facteurs, qui ne peuvent être explicitement et correctement introduits dans les hypothèses de calcul. De même, les divergences des résultats expérimentaux traduisent l'existence de phénomènes incontrôlés, dont l'influence peut devenir prépondérante, ainsi que le montre l'importance des écarts constatés par rapport à la théorie.

*

*

*

Chapitre II

-:-:-

EXPOSE DE LA METHODE EXPERIMENTALE ET DESCRIPTION DES SUSPENSIONS

-:-:-:-

2-1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

Les mesures de viscosité ont été effectuées à l'aide d'un appareil rotatif à cylindres coaxiaux.

Nous disposons d'un viscosimètre LECOMTE DU NOUY (35), pour lequel le couple dû à l'effet de viscosité est équilibré par un couple électromagnétique appliqué à un cadre de galvanomètre solidaire du cylindre intérieur. On réglait, à vitesse de rotation constante, l'intensité du courant qui doit traverser le cadre pour que l'équilibre soit réalisé en position de zéro. Cet appareil, trop primitif pour l'étude envisagée, a été amélioré pour permettre des mesures plus rapides et à différentes vitesses de rotation.

Ce type de viscosimètre convient parfaitement à l'étude des fluides non newtoniens. Sa conception, en effet, rend possible le tracé d'une courbe d'écoulement complète en une seule manipulation. De plus, il permet de suivre, en fonction du temps de cisaillement, l'évolution des propriétés rhéologiques d'un fluide dont le comportement dépend des conditions antérieures auxquelles il a été soumis.

Nous décrivons successivement :

- le viscosimètre proprement dit
- le système électrique extérieur.

...

2 -1 -1) Le viscosimètre.

L'appareil est schématisé figure (2).

Le cylindre extérieur est constitué par une cuve en laiton de 16 mm de diamètre. Le cylindre intérieur est un plongeur aiguille, également en laiton, de 3 mm de diamètre. Cuve et plongeur présentent, à leur partie inférieure, une forme conique, destinée à minimiser l'effet de fond.

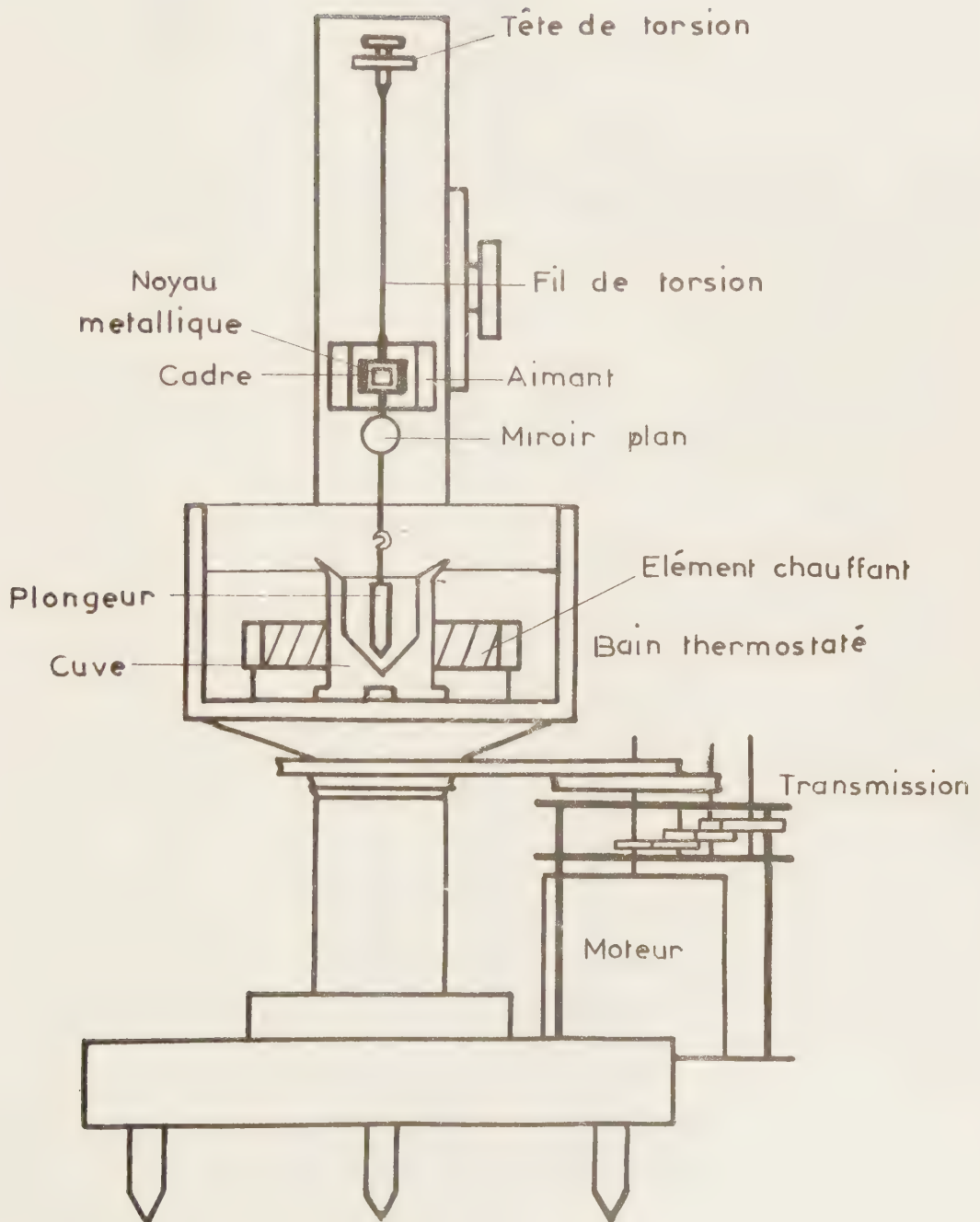
Un cadre rectangulaire de 2 cm² de section environ est suspendu à un fil de torsion en bronze qui forme l'une des arrivées de courant. Vu le principe de la mesure, (méthode de zéro), la précision ne dépend pas des caractéristiques mécaniques du fil. Le champ magnétique est créé par un aimant permanent. Un noyau de fer doux canalise les lignes de force, de sorte que le cadre est traversé par un flux radial, quelle que soit son orientation. A la partie inférieure du cadre est ménagé un étrier dans lequel vient se loger un crochet solidaire du plongeur. Les déplacements angulaires de l'équipage mobile sont repérés par la méthode classique de POGGENDORF. L'ensemble se trouve centré, par construction, quand l'appareil est vertical.

La cuve est placée dans un bain d'eau thermostatée. Etant donné la petitesse des flux thermiques et la conductivité du laiton, il n'y a pas de gradient de température décelable dans la masse du laiton, ni à l'intérieur du fluide dont on mesure la viscosité.

La rotation de la cuve est assurée par un moteur synchrone, à vitesse constante. Un système de transmission par engrenages, poulies et courroie fournit six vitesses différentes. Nous avons vérifié que les variations de vitesse résultant d'un glissement éventuel de la courroie sont négligeables.

Les caractéristiques géométriques de l'appareil permettent de travailler à de faibles taux de cisaillement. Un calcul approché de la vitesse de déformation à la paroi du cylindre intérieur donne, dans tous les cas, des valeurs inférieures à 2 sec⁻¹. Ceci représente des conditions d'étude très sensibles et, en ce sens, particulièrement indiquées pour les fluides faiblement non newtoniens.

FIGURE 2



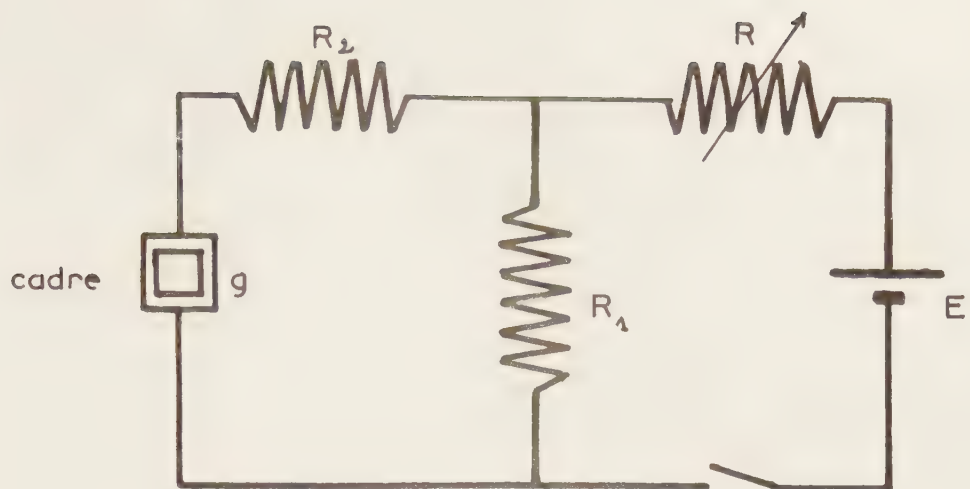
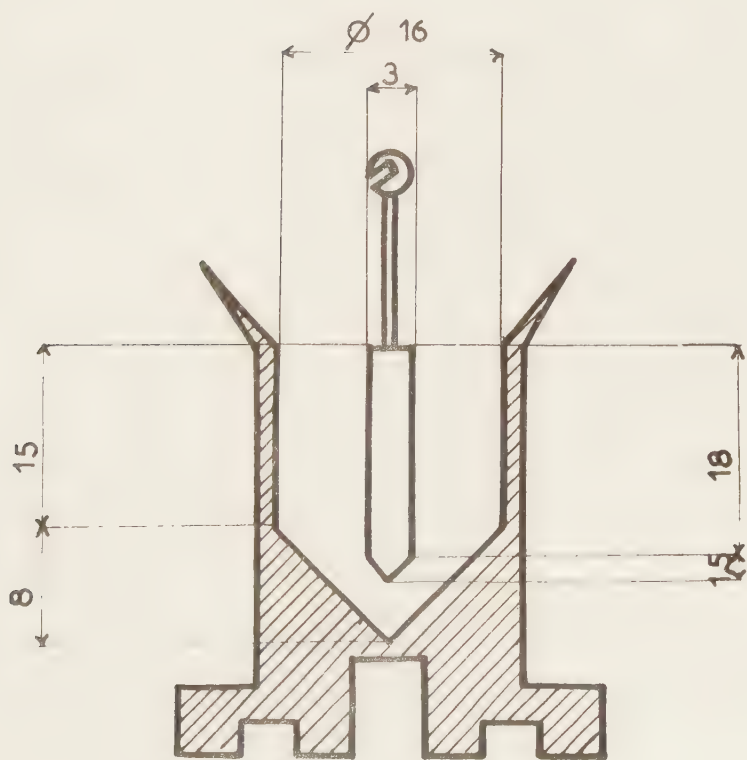


FIGURE 3



2 -1 - 2) Système électrique extérieur.

Un élément d'accumulateur au plomb, de tension 2 volts, alimente le circuit représenté figure (3). On contrôle la force électromotrice E en faisant débiter l'accumulateur dans deux résistances étalons de 10 ohms et 1000 ohms, montées en série, et en mesurant la différence de potentiel aux bornes de la résistance de 10 ohms.

Les résistances R, R₁, R₂ sont constituées par des boîtes A.O.I.P. Les valeurs de ces résistances ont été vérifiées, et dans tous les cas, l'écart entre la valeur mesurée et la valeur nominale est inférieure à 0,2 %.

2-2 MESURES PRELIMINAIRES.

Nous avons déterminé la masse spécifique des poudres utilisées, ainsi que la répartition granulométrique des différentes fractions solides, préparées à partir de l'échantillon initial.

2 -2 - 1) Masse spécifique.

Cette mesure était nécessaire pour permettre le calcul de la fraction de volume occupée par la phase solide dans la suspension.

Nous avons employé la méthode pycnométrique classique, par immersion dans un liquide. Il faut noter simplement que l'application de cette méthode à un matériau pulvérulent impose un dégazage préalable de la poudre et l'introduction sous vide du liquide pycnométrique, pour éviter la rétention de bulles d'air dans les interstices des grains.

2 -2 - 2) Analyse granulométrique.

Les méthodes de sédimentation et de comptage au microscope sont avantageusement remplacées par la méthode de W.H. COULTER⁽⁸⁻³³⁾₃₄, dont le principe est illustré par la figure (4).

Le facteur qui intervient ici est la résistance électrique des particules. Les grains à étudier, mis en suspension dans un électrolyte,

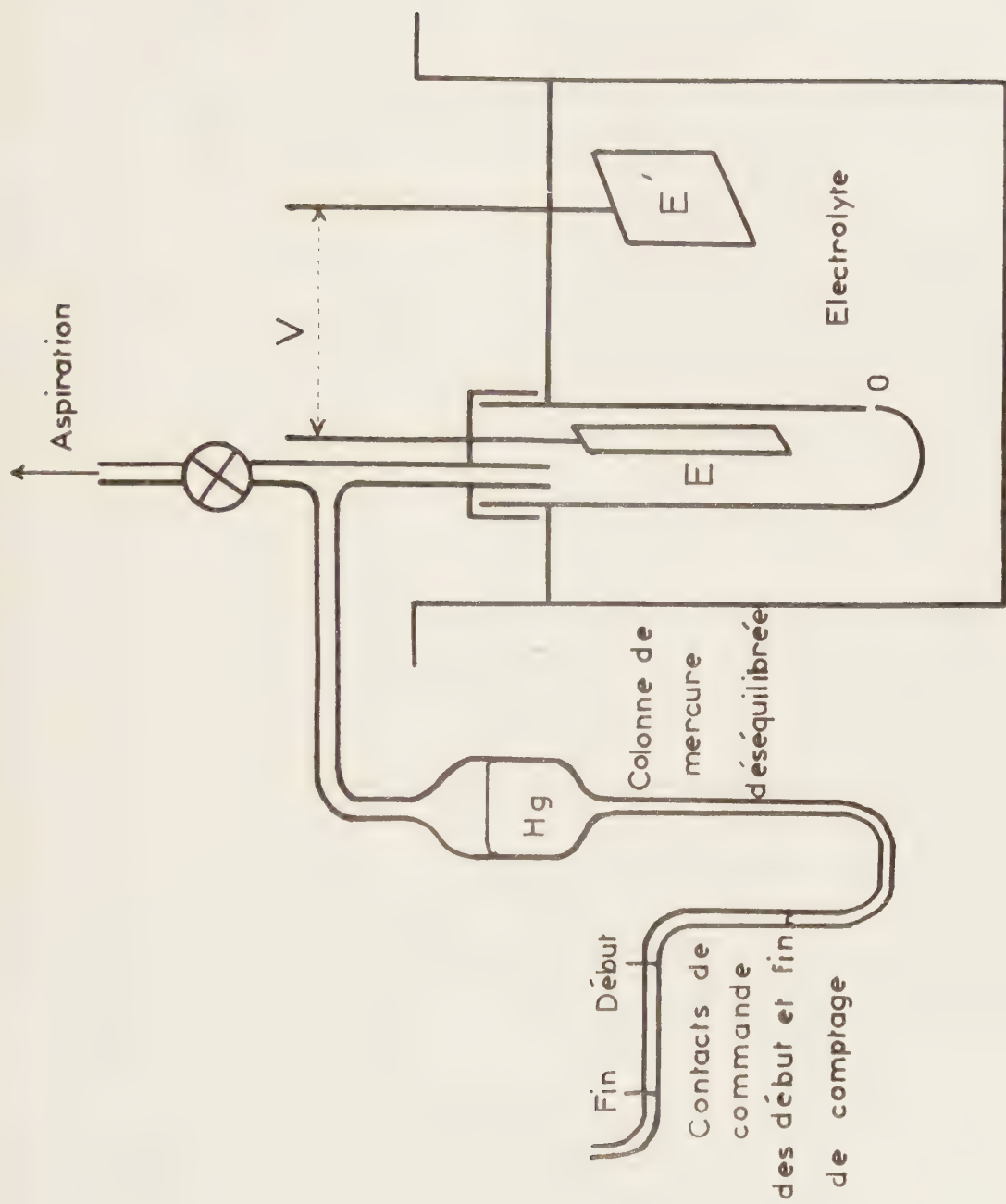


FIGURE 4

sont aspirés à travers une ouverture calibrée O pratiquée dans la paroi d'un tube non conducteur. On applique une différence de potentiel continue V à deux électrodes E et E', de part et d'autre de l'ouverture qui est traversée par un courant constant I. Le passage d'une particule isolante se traduit par une augmentation de résistance ΔR de l'ouverture et l'impulsion de tension correspondante

$$\Delta V = I \times \Delta R$$

est amplifiée et comptée sur un compteur à niveau de seuil variable. On démontre que, si le rapport de la section transversale a de la particule à la section A de l'ouverture est faible, ΔR est proportionnelle au volume v de la particule :

$$\Delta R = \rho_o \frac{v}{A^2}$$

où ρ_o est la résistivité du liquide.

Un comptage à un niveau de seuil choisi V_o fournit donc le nombre de particules dont le volume est supérieur à une valeur v_o , telle que :

$$v_o = k V_o = \frac{V_o}{GI} \frac{A^2}{\rho_o} \quad (4)$$

où G est le gain d'amplification. En répétant cette opération aux différentes valeurs du seuil, on obtient des indications permettant le tracé de la fréquence cumulative en fonction des dimensions de grains. On tient compte des passages possibles de plusieurs particules en coïncidence en appliquant une correction statistique.

L'aspiration des grains à travers le diaphragme est créée par le déplacement d'une colonne de mercure, déséquilibrée au préalable. Le passage du mercure devant deux contacts électriques commande le début et la fin du comptage et le volume correspondant représente le volume de comptage, qui est ainsi constant et bien défini.

Pratiquement, il est nécessaire de procéder à un étalonnage de l'échelle de seuil pour chaque valeur de la résistivité du liquide et du

diamètre de l'ouverture. Si Q_t est le volume total de particules contenu dans le volume de comptage, la relation (4) permet d'écrire :

$$Q_t = k \sum \Delta n v_o$$

où n est le nombre de particules de volume v_o , dont le passage à travers l'ouverture provoque l'impulsion V_o . L'expression

$$\sum \Delta n v_o$$

peut être obtenue par intégration graphique de la courbe

$$n = f(V_o)$$

donnée directement par l'appareil. Ceci fournit la valeur de k et permet le calcul du diamètre de sphère équivalente :

$$d = \sqrt[3]{\frac{6 k V_o}{\pi}}$$

2-3 LES SUSPENSIONS.

Le choix du matériau divisé est fondamental, car la nature des deux phases de la suspension détermine, dans une certaine mesure, les conditions expérimentales.

Le problème était de se procurer en quantité suffisante des particules de diamètre inférieur à 50μ . Nous avons choisi cette dimension en fonction des travaux antérieurs, qui montrent que les anomalies les plus marquées dans le comportement rhéologique des suspensions se manifestent pour les faibles diamètres. C'est également dans ce domaine de dimensions que l'on constate les divergences les plus importantes dans les résultats expérimentaux.

Par ailleurs, les matériaux denses sont difficilement utilisables, car il est pratiquement impossible de les tenir en suspension stable.

Ces considérations nous ont conduit à travailler sur des billes de polystyrène, dispersées dans un mélange de cyclohexanol et de triéthylène glycol.

...

2 -3 -1) Phase solide.

Nous avons adopté une poudre de polystyrène, fournie par la Société PROSIM et composée de grains sphériques de diamètre inférieur à $80\text{ }\mu$.

La figure (5) est une microphotographie d'un échantillon de cette poudre.

La forme rigoureusement sphérique des particules permet de définir avec précision un diamètre de grain en suspension et d'éviter l'introduction d'un paramètre facteur de forme. Bien que cela n'apparaisse pas sur la figure (5), il est vraisemblable que le polystyrène présente une structure superficielle poreuse. En effet, la valeur de la masse spécifique mesurée dans le cyclohexanol est plus faible que dans l'alcool absolu. Cet écart, de 2 %, pourrait s'expliquer par une différence de pénétration des deux liquides dans les pores du matériau. L'existence de ces pores est d'autant plus probable que les particules sont destinées à la fabrication de résines échangeuses d'ions. Dans le liquide dispersant que nous avons utilisé, la détermination de la masse spécifique apparente des particules a donné la valeur $1,056\text{ g/cm}^3$.

Nous avons procédé à un premier fractionnement par tamisage. La partie non retenue par le tamis de $50\text{ }\mu$ a été ensuite élutriée à l'air, dans un appareil du type HAULTAIN. L'électrisation par frottement du polystyrène provoque une agglomération des particules et une mauvaise séparation. On peut éliminer cet effet en utilisant de l'air humide ; l'expérience montre alors qu'il existe un taux d'humidité optimum, de l'ordre de 70 %. Nous avons préparé ainsi six fractions d'élutriation. Une septième fraction a été obtenue par tamisage entre 180 et $200\text{ }\mu$ d'un échantillon de billes de polystyrène provenant des Etablissements KUHLMANN. Quel que soit le traitement subi, les particules conservent une charge électrique superficielle, qui se manifeste par un effet d'adhérence des grains entre eux.

Les figures (6) à (12) représentent les courbes de répartition granulométrique des sept fractions que nous venons d'énumérer. En ordonnée est porté le pourcentage du poids total de la poudre correspondant à un

FIGURE 6

Répartition granulométrique

Fraction d'élutriation N° 4

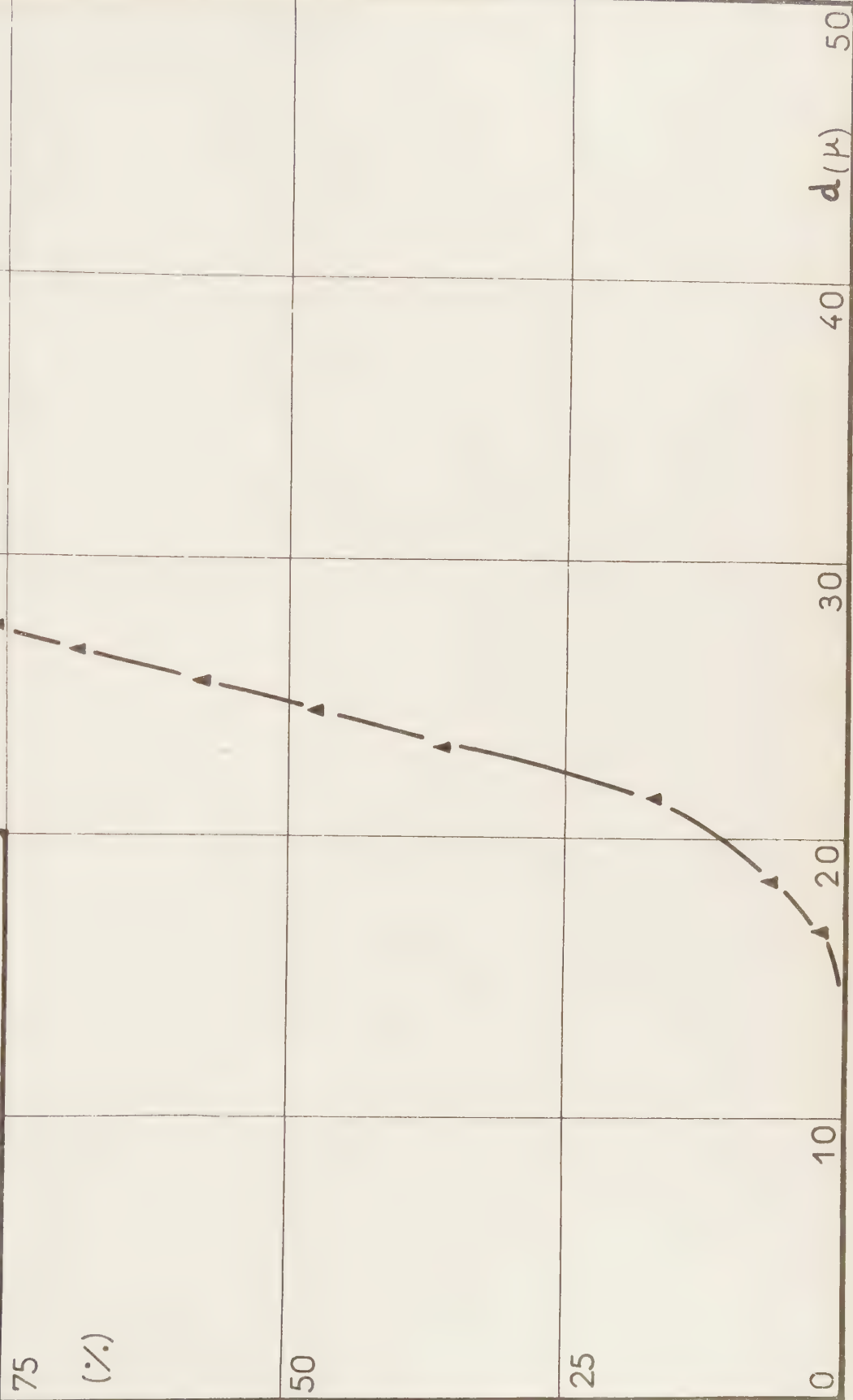


FIGURE 7

Répartition granulométrique

Fraction d'élutriation N° 5

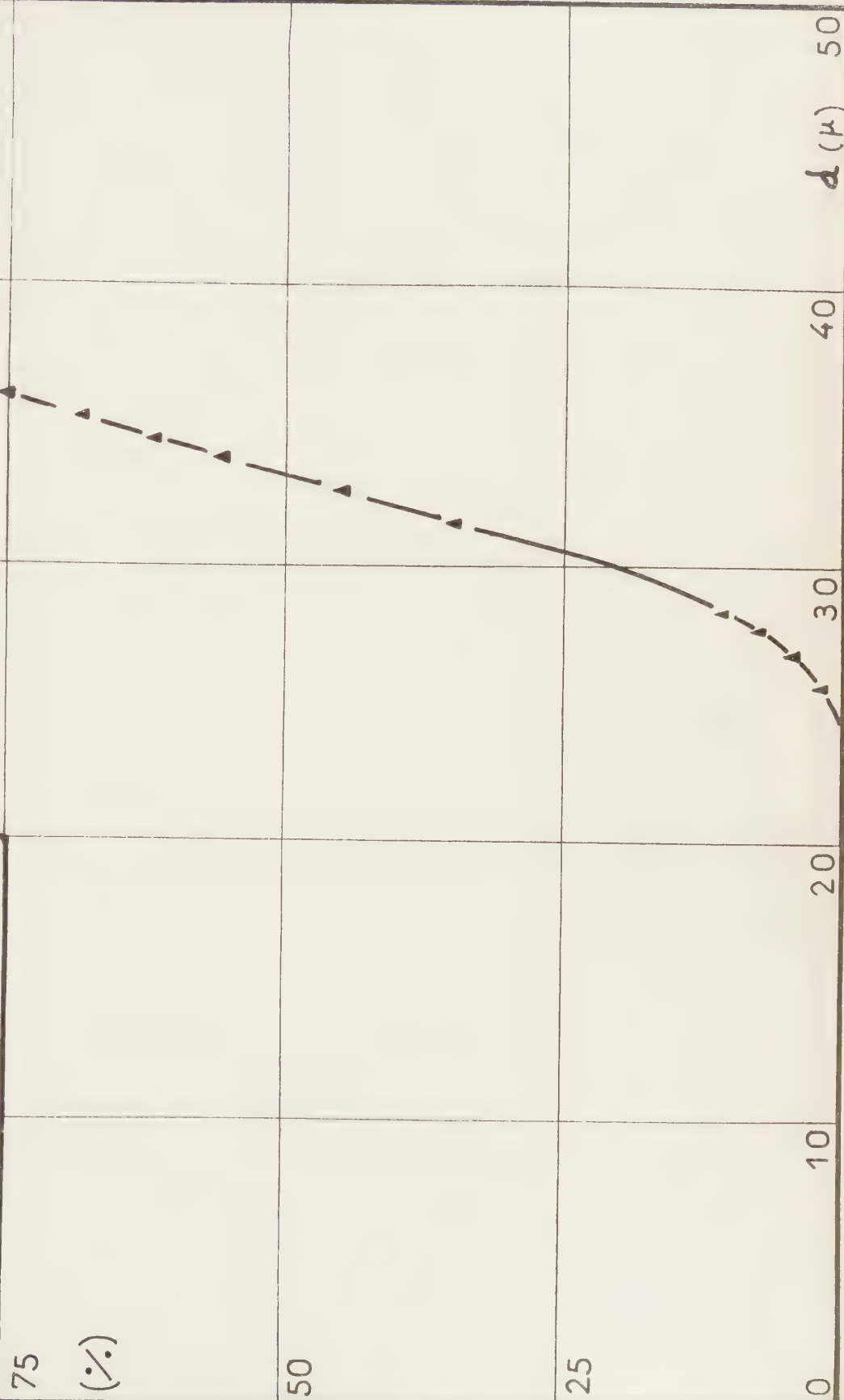


FIGURE 8

Répartition granulométrique

Fraction d'élutriation N° 3

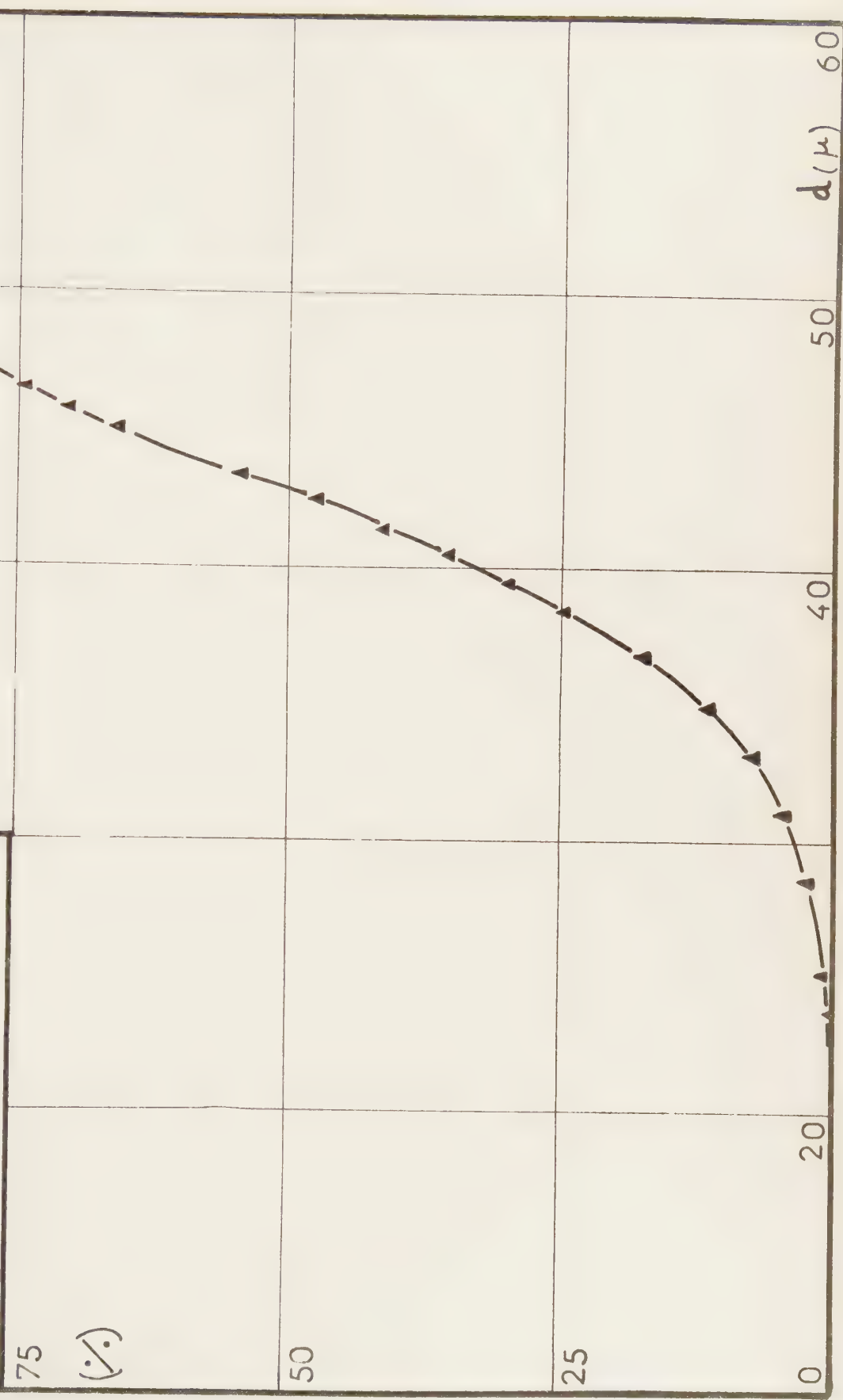


FIGURE 9

Répartition granulométrique

Fraction d'élutriation N° 2

75

(%)

50

25

0

40

50

60

70

$d(\mu)$

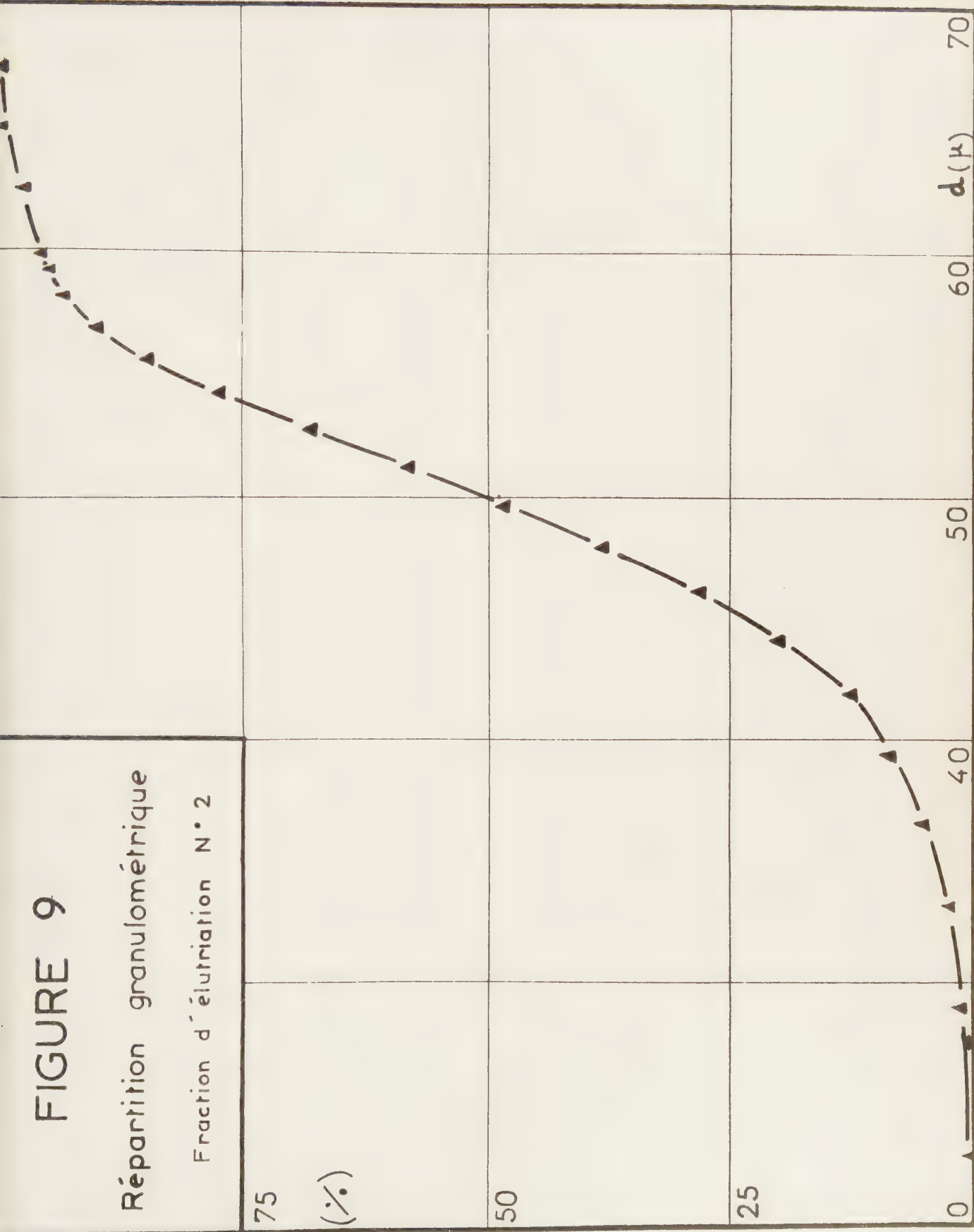


FIGURE 10

Répartition granulométrique

Mélange équipondéral des F. E. N° 2-4

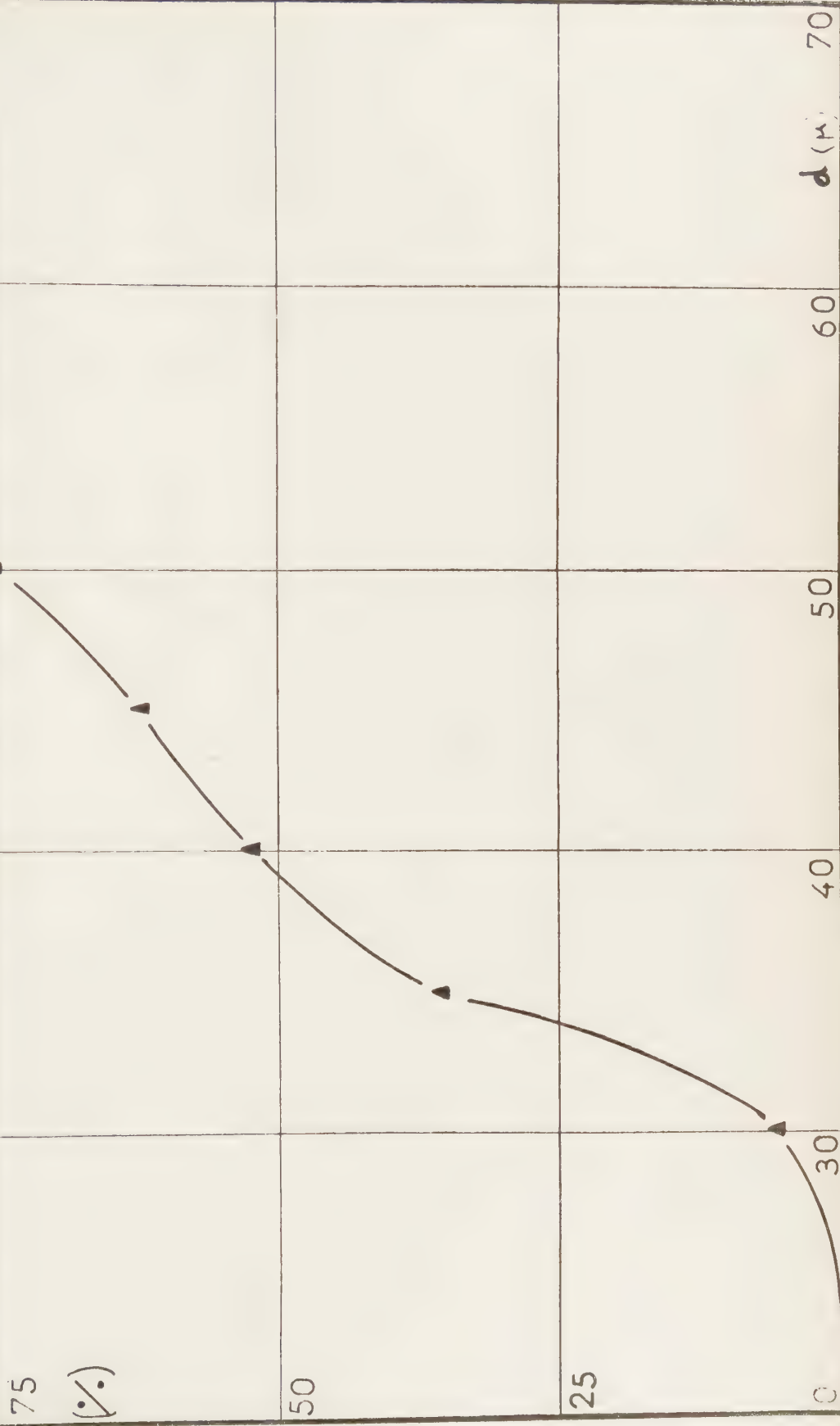


FIGURE 11

Répartition granulométrique

Tamissage 63-80 μ

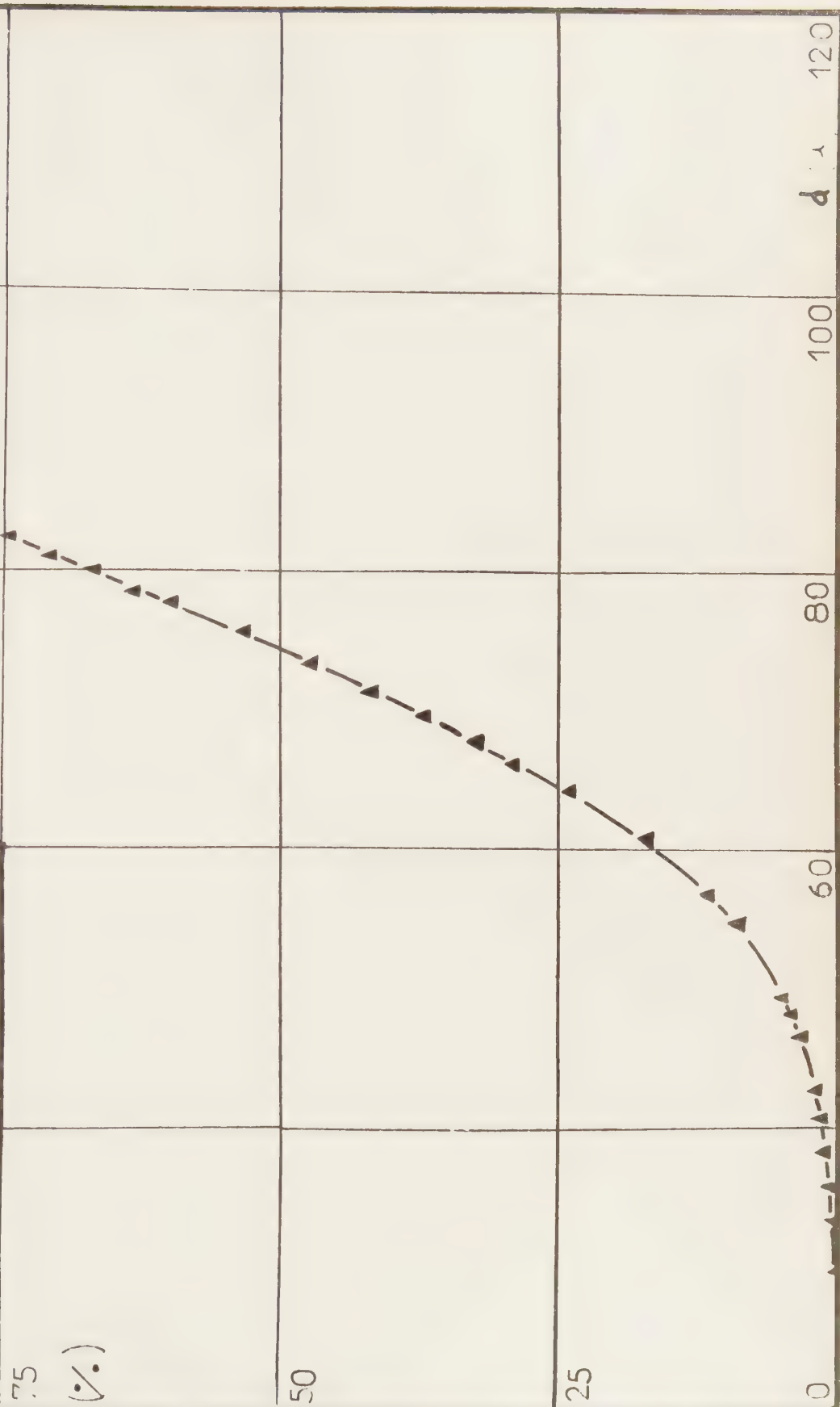
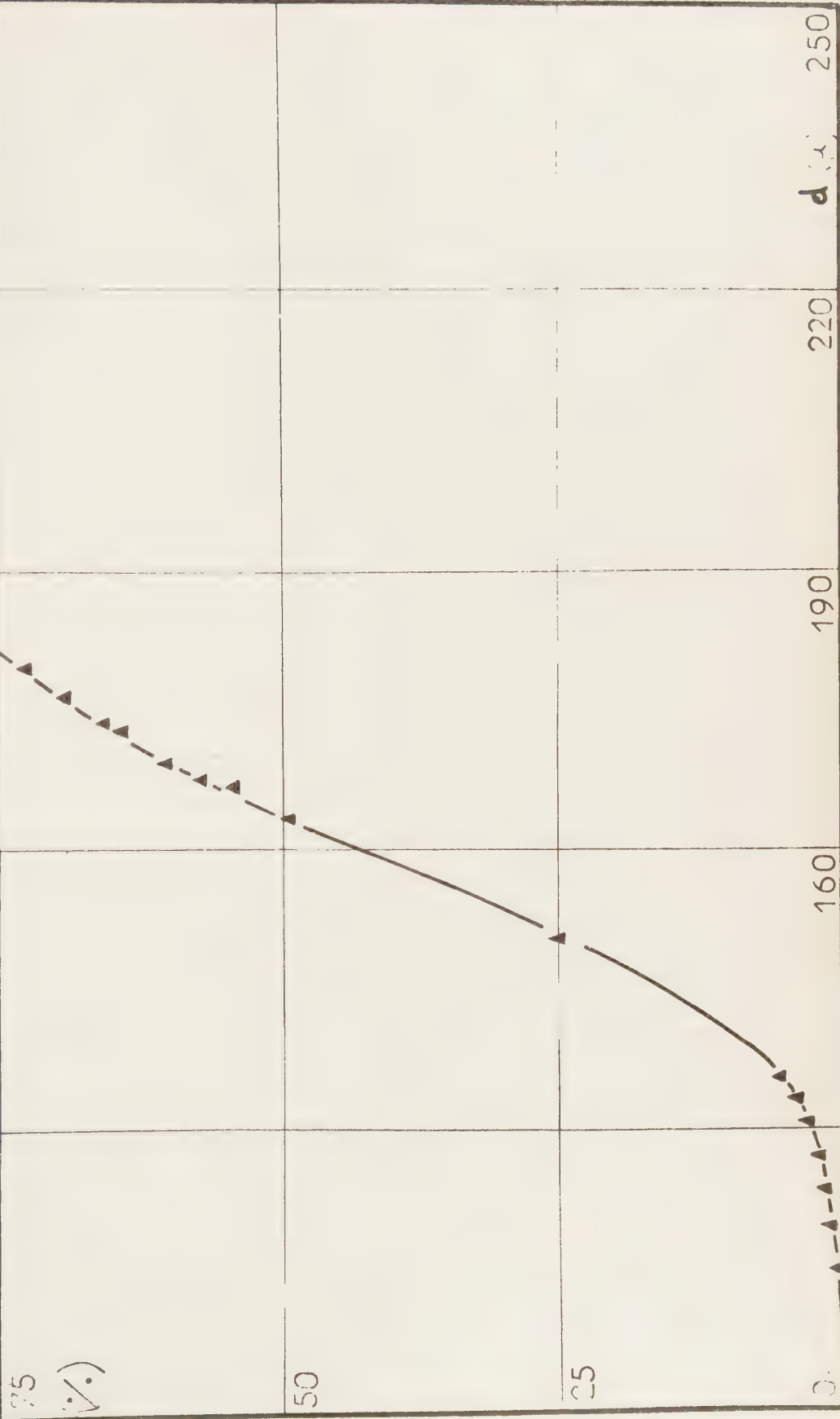


FIGURE 12

Répartition granulométrique

Tamissage 180-200 μ



diamètre inférieur à la valeur portée en abscisse. Chaque fraction peut être caractérisée par le diamètre moyen et l'écart type de la distribution. Ces deux paramètres ont été calculés sur une base pondérale, c'est-à-dire en utilisant les expressions :

$$D_p = \frac{\sum w_i d_i}{100} \quad \text{et} \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum w_i (d_i - D_p)^2}{100}}$$

dans lesquelles d_i est le diamètre moyen d'une classe, dont w_i représente le contenu, exprimé en % du poids W de l'échantillon. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Tableau I

Fraction	D_p (μ)	σ (μ)
Elutriation n° 5	25	4
Elutriation n° 4	33	4
Elutriation n° 3	42,3	6
Elutriation n° 2	49	7
Mélange	41,6	10
Tamissage 63 - 80 μ	73	13
Tamissage 180 - 200 μ	170	23

2 -3 - 2) Phase liquide.

Les possibilités de choix sont assez réduites car le liquide doit satisfaire simultanément à plusieurs conditions. La nécessité de travailler sur des suspensions stables impose tout d'abord une valeur bien définie pour la densité. Il se pose également le problème de la mouillabilité des particules. Vu les propriétés fortement hydrophobes du polystyrène, nous avons

dû renoncer à utiliser un liquide aqueux, même en présence d'un agent dispersant. Nous avons adopté un liquide organique, sans action physico-chimique sur la phase solide. La littérature technique signale seulement un gonflement du polystyrène au contact du cyclohexanol. Toutefois, il paraît raisonnable de supposer que ce phénomène est extrêmement lent. L'observation au microscope confirme cette hypothèse : il n'apparaît aucune modification de forme ou de dimension sur une particule immergée pendant plus d'une demi-heure dans le mélange que nous avons utilisé. Au cours de nos essais, nous avons constaté une variation importante de la viscosité de certains liquides, avec le temps. Cet effet, dû, soit à une dépolymérisation, soit à une hygroscopie des liquides envisagés, nous a conduit à écarter en particulier la glycérine, ainsi que la plupart des diols. Le cyclohexanol présente aussi des propriétés hygroscopiques. Mais les variations de viscosité qui en résultent, pendant la durée de nos manipulations, sont suffisamment faibles pour être négligées.

Tableau II

Caractéristiques physiques de la phase liquide	
Poids spécifique à 30°C :	1,056 g/cm ³
Viscosité à 30°C :	environ 20 cp
Résistivité à 20°C :	12 x 10 ⁶ Ω x cm
Tension superficielle à 20°C :	environ 40 dyne x cm

2 -3 - 3) Stabilité des suspensions.

Nous avons déjà évoqué à plusieurs reprises la question de la stabilité des suspensions. Ce problème revêt une importance particulière quand on opère dans un viscosimètre rotatif pendant des temps assez longs.

En régime de STOKES, la vitesse de sédimentation d'une particule

est liée à son diamètre d et à la viscosité du fluide μ_0 par la relation :

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho_p - \rho_L)}{\mu_0}$$

Cette vitesse est réduite dans une suspension, par suite des interactions avec les autres particules, et diminue au fur et à mesure que la concentration augmente. On constate cependant une variation de viscosité qui peut être importante, même pour les fortes valeurs de μ_0 . Par exemple, une suspension à 5 % de sphères, de diamètre moyen 50 μ et de densité 1,06, dans un liquide de densité 0,89 et de viscosité 1 poise, accuse une diminution de viscosité de 40 %. L'utilisation d'un viscosimètre à tube capillaire, muni d'un dispositif d'agitation limite les possibilités de sédimentation. De la même façon, l'effet parasite est réduit dans un appareil rotatif, quand les expériences sont de faible durée. C'est sans doute la raison pour laquelle plusieurs auteurs n'ont pas eu à compter avec ce problème, alors qu'ils travaillaient manifestement sur des suspensions instables. Nous pensons néanmoins qu'il existe, dans ces conditions, une imprécision sur la concentration, dont il est difficile d'évaluer l'importance.

Pour un liquide et une phase solide donnés, un test de stabilité peut être basé sur une mesure de viscosité d'une suspension faiblement concentrée. Nous avons considéré comme stable une suspension dont la viscosité reste constante pendant au moins trente minutes. Ceci méritait une vérification expérimentale que nous avons effectuée sur une suspension de concentration 35 % :

Une sédimentation des particules, dans une suspension, crée en effet un gradient vertical de concentration, qui s'accuse avec le temps. Or le couple de viscosité sur un plongeur cylindrique est proportionnel à l'aire latérale du cylindre en contact avec le fluide. Pour un cylindre de rayon déterminé, ce couple est donc proportionnel à la hauteur immergée h . La variation de C en fonction de h sera donc linéaire pour un fluide homogène. Au contraire, un gradient vertical de concentration doit se traduire par un écart à la linéarité de plus en plus marqué.

...

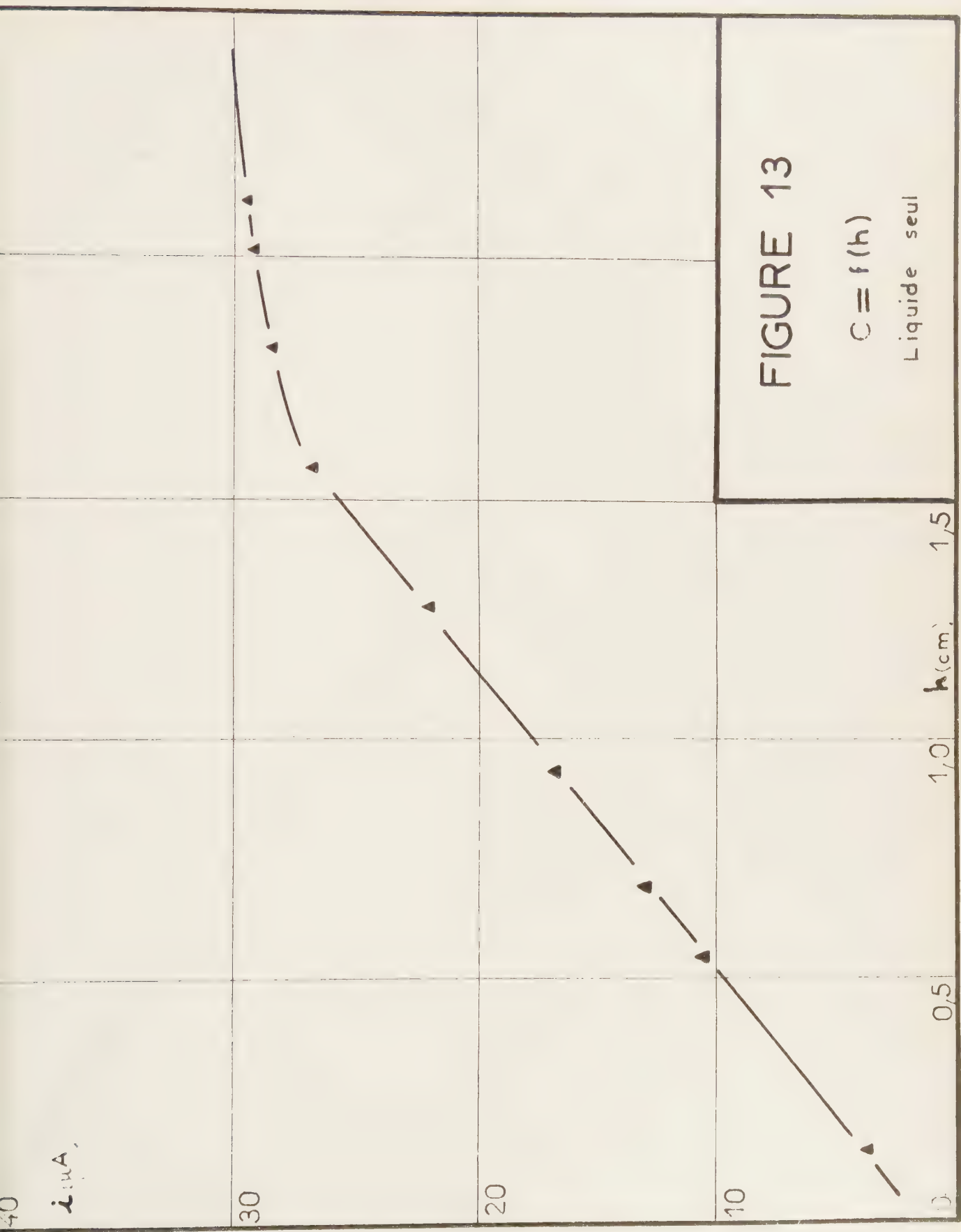


FIGURE 13

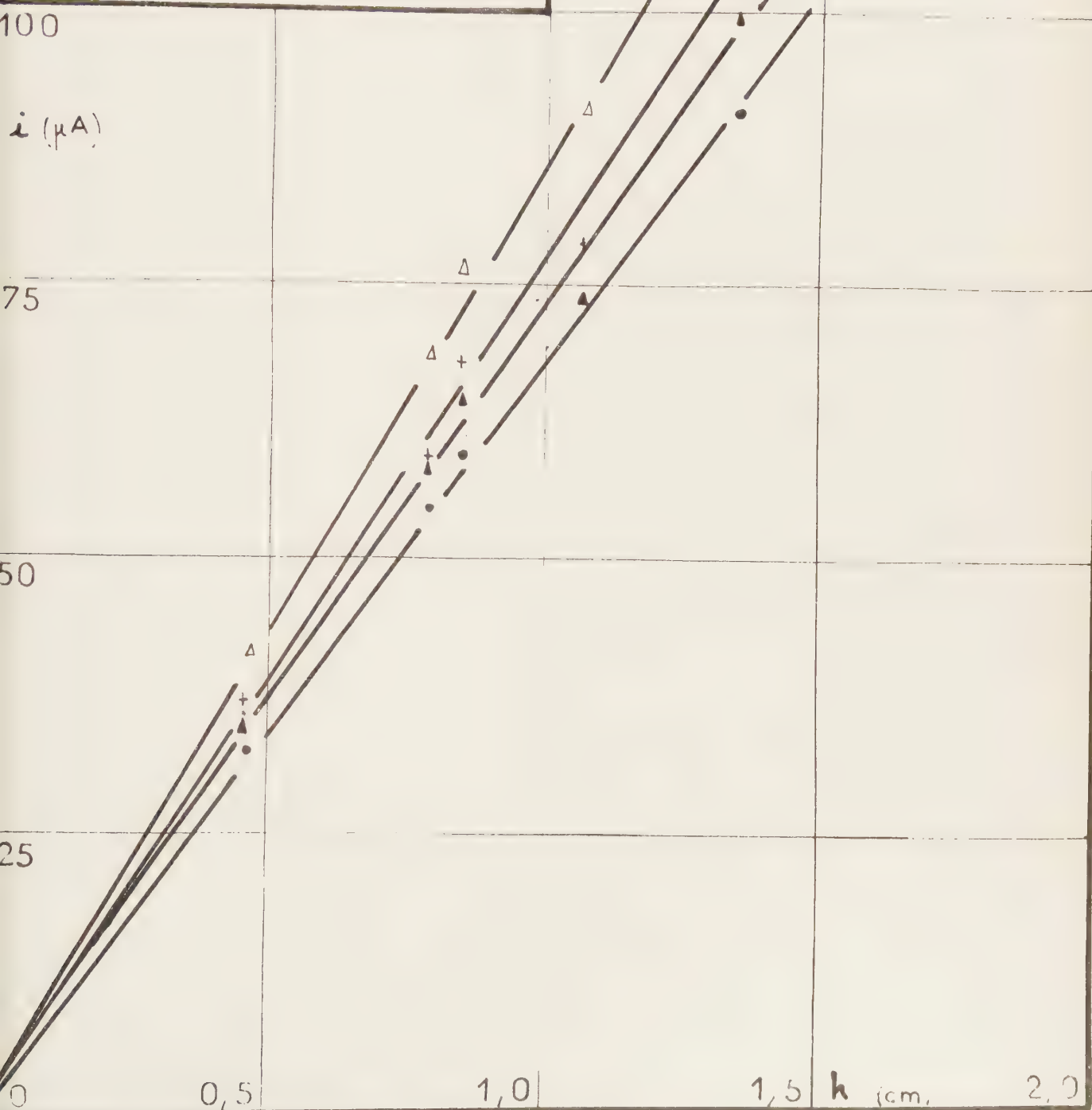
$C = f(h)$

Liquide seul

FIGURE 14

$$C = f(h)$$

FE 3 - $c = 0,35$ - $\omega = 39,7 \text{ T/mn}$



La figure (13) montre la forme de la courbe

$$C = f(h)$$

pour le liquide pur. Il apparaît, au simple examen de la figure (14) que, dans la suspension considérée, les variations de C sont encore linéaires en fonction de h , au bout de soixante-dix minutes, ce qui met en évidence l'absence de sédimentation.

2-4 MODE OPERATOIRE.

Pour la préparation des suspensions, les deux constituants sont pesés et mélangés à l'aide d'un petit agitateur. Nous avons défini, à la suite d'une série d'essais, une durée standard d'agitation de trois minutes, au bout de laquelle on peut considérer les suspensions comme homogènes. Certains auteurs préconisent un dégazage, avant les mesures de viscosité. Nous avons constaté que cette précaution modifiait extrêmement peu nos résultats expérimentaux et nous avons renoncé à l'appliquer.

Un certain temps est nécessaire pour que l'équilibre thermique s'établisse entre le bain thermostaté et la suspension placée dans le viscosimètre. La figure (15) présente un exemple de courbe d'échauffement de la prise d'essai. Pour toutes nos manipulations, nous avons adopté une durée d'échauffement de dix minutes.

Le principe de la mesure est de déterminer, pour chaque vitesse de rotation ω , la valeur de la résistance R à introduire dans le circuit pour ramener l'équipage mobile à sa position d'équilibre, après la déflexion initiale. Ceci permet le calcul de l'intensité i qui traverse le cadre :

$$i = \frac{E R_1}{R_1 (R_2 + g) + R (R_1 + R_2 + g)}$$

et qui est proportionnelle au couple de viscosité C .

...

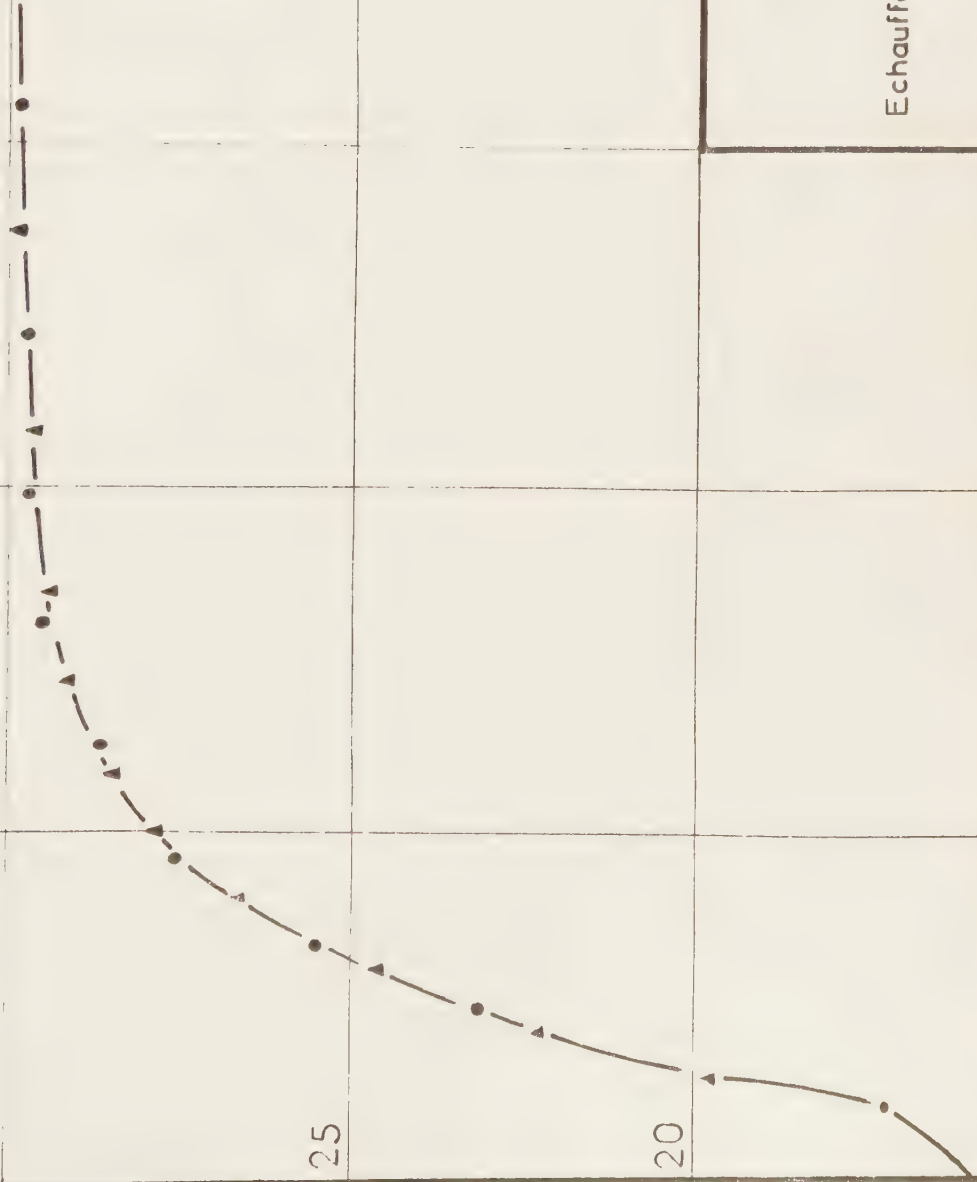
$\theta(^{\circ}\text{C})$

30

25

20

15



$t(\text{s})$

500

250

750

FIGURE 15

Echauffement de la prise d'essai

Nous disposions de six vitesses, dont le tableau suivant donne les valeurs, exprimées en tours par minute :

Tableau III

ω (T/mn)	39,7	19,7	9,95	4,92	2,48	1,23
--------------------	------	------	------	------	------	------

Pratiquement, les deux dernières ont été peu utilisées, car elles donnaient, pour les fluides que nous avons examinés, une déflexion initiale très faible, ce qui entraîne une précision médiocre.

Les suspensions à viscosité indépendante du temps de cisaillement peuvent être caractérisées par le tracé de la courbe

$$C = \zeta(\omega)$$

dont la pente représente la viscosité de la suspension. Dans le cas des suspensions thixotropes, nous avons étudié le comportement du fluide, quand on le soumet à deux formes de sollicitations très différentes :

La première méthode consiste à exercer sur la suspension un cisaillement continu, à vitesse de rotation ω constante et de répéter l'opération pour plusieurs valeurs de ω . Dans le deuxième procédé, il s'agit encore d'un cisaillement continu, mais en augmentant la vitesse ω jusqu'à une valeur maximum ω_0 , puis en la diminuant, et ceci de façon périodique (cyclisations successives).

Nous avons étalonné au préalable le viscosimètre à l'aide de liquides newtoniens tels que l'eau, l'aniline, l'alcool isopropylique et l'huile de vaseline. Ces mesures ont montré qu'il était possible de définir une constante de l'appareil

$$k = \frac{i}{\mu \omega}$$

qui prend la valeur :

$$k = 3,24 \cdot 10^{-2}$$

...

2-5 PRECISION DES MESURES.

2 -5 - 1) Mesures de viscosité.

L'imprécision sur les mesures de viscosité est difficile à évaluer, car elle résulte de la superposition de plusieurs causes d'erreurs.

La température de la prise d'essai est maintenue constante à 1/10 de degré près. Les valeurs des résistances introduites dans le circuit électrique sont connues avec une précision de 0,2 %. De plus, l'erreur commise sur la force électromotrice de l'accumulateur est négligeable.

En revanche, l'équipage mobile est animé, au voisinage de sa position d'équilibre, d'un mouvement oscillatoire, dont l'importance augmente avec la vitesse ω et la viscosité du fluide examiné. Il en résulte une certaine imprécision, bien que l'amplitude des oscillations reste faible, par suite de l'amortissement électrique. Par ailleurs, il serait absurde de prétendre que deux suspensions, préparées dans des conditions analogues, sont rigoureusement identiques. Il faut ajouter enfin les erreurs provenant des déterminations graphiques de pentes de droites.

Quoi qu'il en soit, l'écart maximum que nous ayons constaté sur la viscosité relative, pour des mesures effectuées dans les mêmes conditions, est de 6 %. Nous admettrons donc, comme incertitude sur la viscosité relative la valeur ± 3 %. Ce chiffre représente bien entendu une valeur maximum et la précision est meilleure, pour les suspensions faiblement concentrées.

2- 5- 2) Calcul de la concentration.

La concentration d'une suspension est déterminée à partir des poids p_S et p_L des deux constituants et de leurs masses spécifiques respectives ρ_S et ρ_L :

$$c = \frac{\frac{p_S}{\rho_S}}{\frac{p_L}{\rho_L} + \frac{p_S}{\rho_S}} \dots$$

Un calcul rapide permet d'évaluer la valeur maximum de l'erreur relative sur ce rapport :

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta p_s}{p_s} + \frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} + \frac{1}{\frac{p_L}{\rho_L} + \frac{p_s}{\rho_s}} \left[\Delta \left(\frac{p_L}{\rho_L} \right) + \Delta \left(\frac{p_s}{\rho_s} \right) \right]$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta p_s}{p_s} + \frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} + \frac{\frac{\Delta p_L}{p_L} + \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L}}{1 + \frac{p_s}{p_L} \times \frac{\rho_L}{\rho_s}} + \frac{\frac{\Delta p_s}{p_s} + \frac{\Delta \rho_s}{\rho_s}}{1 + \frac{p_L}{p_s} \times \frac{\rho_s}{\rho_L}}$$

Or, dans tous les cas :

$$\rho_L \neq \rho_s$$

Par ailleurs :

$$\frac{p_L}{p_s} > 1$$

Il s'en suit que :

$$\frac{\Delta c}{c} \leq \frac{2}{2} \left(\frac{\Delta p_s}{p_s} + \frac{\Delta \rho_s}{\rho_s} \right) + \frac{\Delta p_L}{p_L} + \frac{\Delta \rho_L}{\rho_L}$$

Les pesées ont été effectuées à l'aide d'une balance au 1/10 de mg. Dans les conditions les plus défavorables, l'erreur sur ρ_s est inférieure à 4.10^{-4} . Quant à l'erreur sur ρ_L , elle est négligeable. La méthode pycnométrique donne les masses spécifiques ρ_L et ρ_s avec une précision de 0,2 % pour le liquide et 0,5 % pour le solide. Par conséquent, l'incertitude sur la concentration n'excède pas 1 %.

2 -5 -3) Analyse granulométrique.

Ici encore intervient un grand nombre de causes d'erreurs, dont il est difficile de chiffrer l'importance.

Nous avons vu que la relation de proportionnalité entre le volume

v d'une particule et l'impulsion de tension V créée par son passage à travers l'ouverture n'est valable que pour des valeurs faibles du rapport :

$$\alpha = \frac{a}{A}$$

Quand cette condition n'est plus respectée, la relation (4) se transforme en :

$$v = k \frac{V}{1 + \frac{5}{2} \alpha}$$

ce qui donne pour la relation d'étalonnage :

$$C_t = k \sum \frac{\Delta_n V_o}{1 + \frac{5}{2} \alpha}$$

On obtient donc une valeur trop faible pour la constante d'étalonnage, si l'on néglige le terme correctif. Par contre une erreur en sens contraire s'introduit, lors du calcul du volume de particule v correspondant à l'impulsion V. Les deux erreurs se compensent pour les diamètres intermédiaires, mais les valeurs obtenues pour le diamètre de sphère équivalente sont en général trop faibles pour l'extrémité inférieure de la distribution et trop forte pour l'extrémité supérieure. Dans notre cas l'erreur sur le diamètre ne dépasse pas 2 %, sauf pour la fraction de tamisage entre 180 et 200 μ , pour laquelle elle peut atteindre 5 %.

De toute manière, l'incertitude globale sur les paramètres granulométriques reste inférieure aux valeurs généralement admises pour les méthodes de comptage au microscope et de sédimentation.

* *

*

C h a p i t r e I I I

-:-:-:-:-

RESULTATS EXPERIMENTAUX

-:-:-:-:-

3 - 1 INTRODUCTION

Le but de ce travail était d'étudier l'influence de la dimension des particules sur la viscosité d'une suspension et de définir le rôle éventuel de ce paramètre dans les phénomènes anormaux, souvent constatés expérimentalement. Mais il était nécessaire, au préalable, de déterminer la loi de variation de la viscosité en fonction de la concentration.

Nous avons utilisé différentes suspensions préparées à partir des sept fractions granulométriques que nous avons décrites au chapitre précédent. Les résultats couvrent une gamme de concentrations, qui va de 0 à 45 % pour trois fractions d'élutriation, de 0 à 35 % pour la quatrième, de 0 à 25 % pour la fraction de tamisage entre 180 et 200 μ et de 0 à 20 % pour les deux dernières fractions.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées à une température constante de $30 \pm 0,1$ °C. Il est important de rappeler que nous avons travaillé à des taux de cisaillement faibles, inférieurs dans tous les cas à 2 s^{-1} .

Dans une première partie, nous donnerons une description du comportement rhéologique des suspensions que nous avons examinées. Nous exposerons ensuite les résultats des mesures de viscosité et nous préciserons l'influence des différents paramètres qui peuvent intervenir. Enfin, nous envisagerons la méthode de cyclisations successives et les renseignements que l'on peut en tirer.

...

3 - 2 COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES SUSPENSIONS.

Ce comportement est caractérisé par la forme des variations du couple C dû à l'effet de viscosité, ou de l'intensité i qui lui est proportionnelle, en fonction de la vitesse de rotation ω du cylindre extérieur. Nous appellerons "courbes d'écoulement" les courbes : $i = g(\omega)$, bien que cette dénomination soit réservée habituellement aux représentations graphiques des variations de la contrainte tangentielle en fonction du taux de cisaillement.

3 - 2 - 1) Limite de l'aspect newtonien.

On peut voir, sur la figure 16, l'ensemble de ces courbes, pour la fraction d'élutriation n° 2. Au-dessus d'une concentration de 23 %, les résultats présentés se rapportent à l'état rhéologique limite de suspensions thixotropes. Nous reviendrons plus loin sur cette question. La figure 16 fait apparaître une partie linéaire sur les courbes d'écoulement qui s'incurvent ensuite vers l'origine. Ce caractère non newtonien s'accuse quand la concentration augmente et se manifeste à partir d'une concentration minimum c_0 que l'on peut évaluer approximativement, et qui est donnée par le tableau suivant :

Fraction	$D_p (\mu)$	c_0
Tamissage 180 - 200 μ	170	$0,154 < < 0,251$
Tamissage 63 - 80 μ	73	$> 0,202$
Elutriation n° 2	49	$\sim 0,155$
Elutriation n° 3	42,3	$\sim 0,151$
Mélange équipondéral des fractions n° 2 et 4	41,6	$0,100 < < 0,153$
Elutriation n° 4	33	$0,100 < < 0,150$
Elutriation n° 5	25	$\sim 0,053$

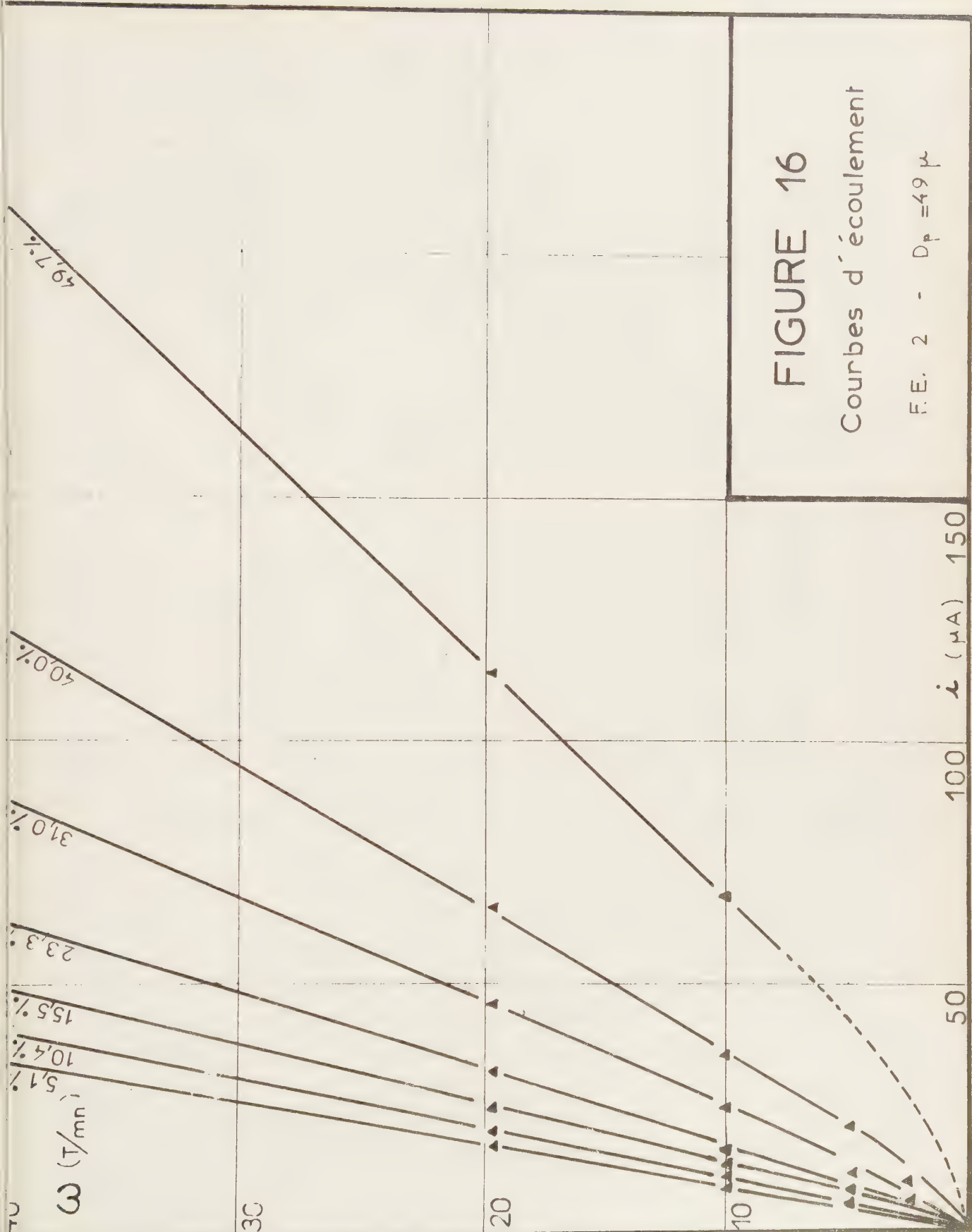


FIGURE 16

Courbes d'écoulement

F.E. 2 - $D_p = 49 \mu$

La consultation de ce tableau montre que c_0 diminue avec le diamètre moyen des particules en suspension.

Hors du domaine newtonien, ($c > c_0$), on ne peut parler, en toute rigueur, de plastique binghamien, vu l'absence d'un seuil d'écoulement marqué. Néanmoins, par analogie avec la viscosité plastique de BINGHAM, nous avons caractérisé les suspensions par la viscosité apparente correspondant à la partie linéaire de la courbe d'écoulement.

3 - 2 - 2) Thixotropie.

A partir d'une concentration de 25 % environ, on constate une variation de viscosité avec le temps de cisaillement de la prise d'essai.

Une méthode d'étude quantitative de ce phénomène consiste à suivre l'évolution du couple C en fonction du temps, pour une vitesse de rotation ω constante. On trouvera, figure 17, les courbes $i = f(t)$, relatives à deux suspensions de la fraction d'élutriation n° 4, de concentrations respectives 35 et 45 % et tracées pour une vitesse $\omega = 39,7$ T/mn. Au bout d'un temps plus ou moins long, on tend vers une valeur limite, que nous avons supposée atteinte lorsque la variation relative de i en trente minutes restait inférieure à 2 %. Les mêmes suspensions sont susceptibles de donner des cycles d'hystérésis tels que ceux de la figure 18. Ceci indique, si l'on s'en réfère à GRFEN et WELTMANN (23), un comportement thixotrope.

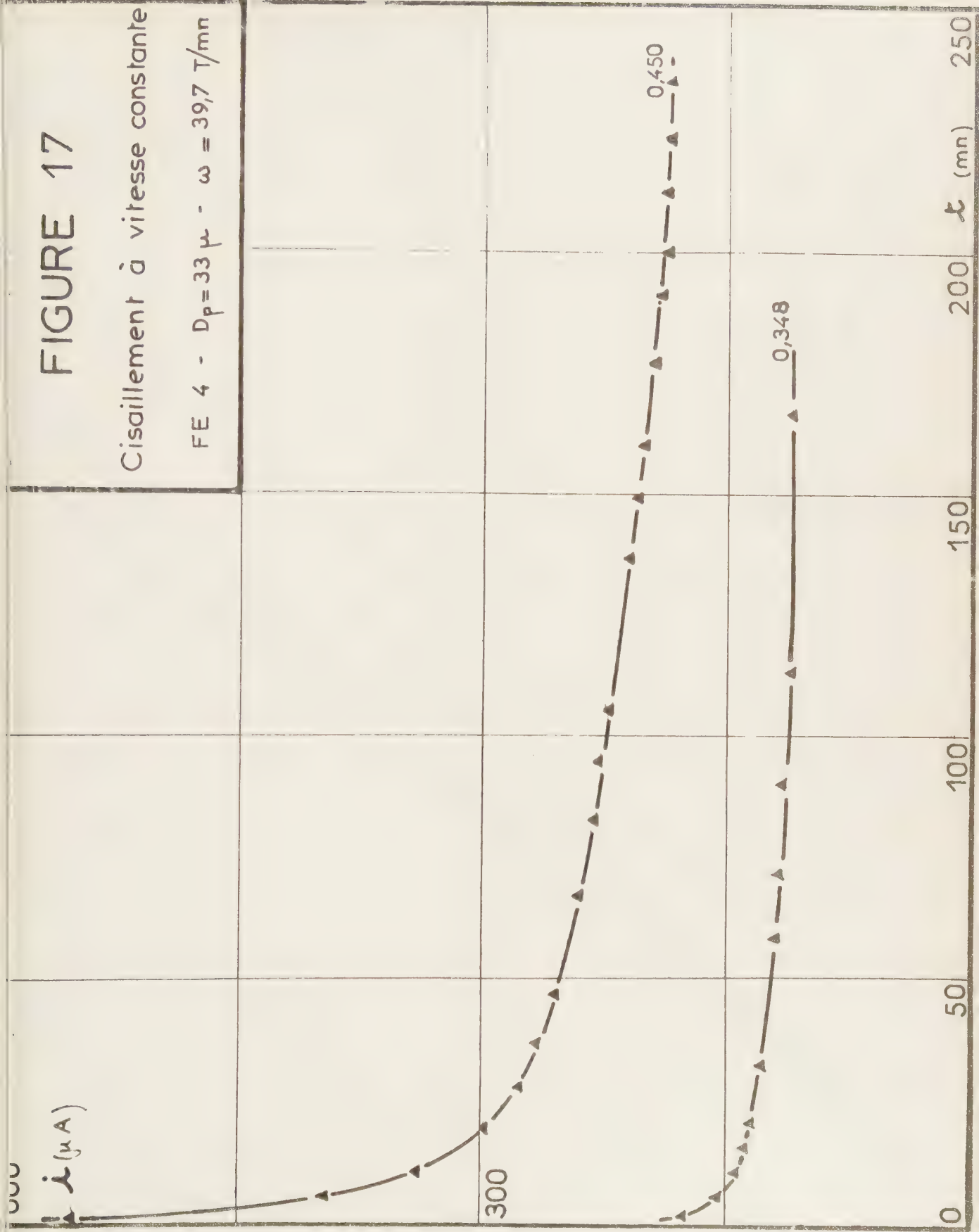
Les différentes valeurs C_t du couple dû à l'effet visqueux à l'instant t , compté à partir du début du cisaillement, et en particulier les valeurs limites C_L , reportées en fonction de la vitesse ω correspondante, donnent des courbes d'écoulement analogues à celles des suspensions dont le comportement ne dépend pas du temps. Il est donc possible de définir, par cette méthode, un état rhéologique à chaque instant, caractérisé par la viscosité relative μ_t à cet instant. Les variations de μ_t en fonction du temps sont représentées figure 19 pour une suspension à 49,7 % de la fraction d'élutriation n° 2, pendant les cinquante premières minutes de cisaillement.

...

FIGURE 17

Cisaillement à vitesse constante

FE 4 - $D_p = 33 \mu$ - $\omega = 39,7 \text{ T/mn}$



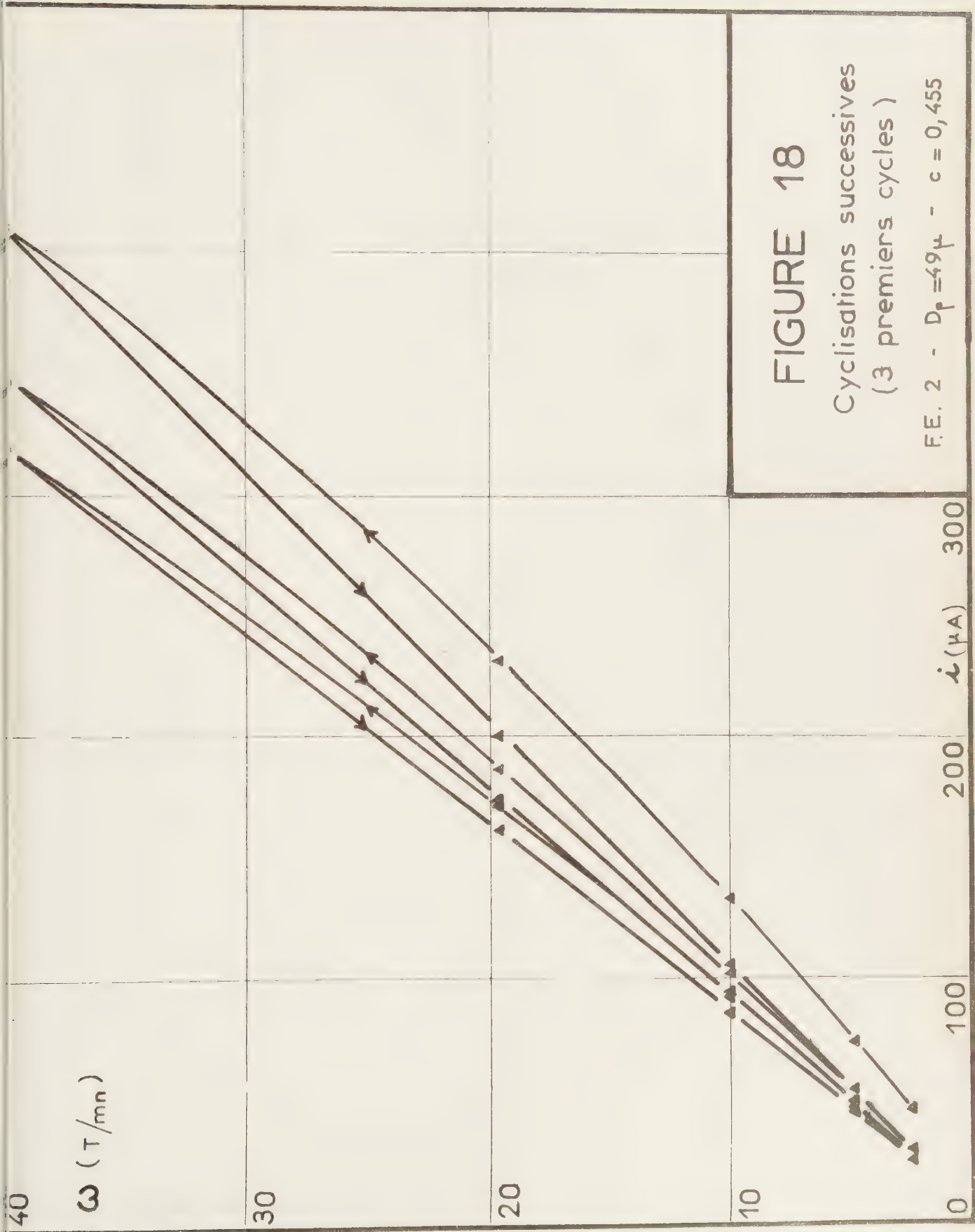


FIGURE 18

Cyclisations successives
(3 premiers cycles)

F.E. 2 - $D_p = 49\mu$ - $c = 0, 455$

FIGURE 19

Viscosité relative au temps t vs t

FE. 2 - $D_p = 49\mu$ - $c = 0,497$

μt



Mais ce comportement n'est pas le seul possible. Nous avons obtenu en effet, un certain nombre de résultats que l'on peut qualifier d'anormaux, par rapport aux schémas couramment admis pour rendre compte des variations de viscosité en fonction du temps.

La forme de courbe représentée fig. 20, légèrement différente de la figure 17, a été observée assez fréquemment. Dans ce cas, nous avons négligé l'irrégularité et tracé la courbe figurée en traits pointillés. Cette façon d'opérer se justifie par le fait que les valeurs correspondant à la courbe régulière sont cohérentes avec les autres résultats, contrairement aux valeurs "non corrigées". La figure 21 donne l'allure générale de deux autres types de variations singulières, auxquels peuvent se rattacher, avec toutefois une prédominance pour le type b, toutes les autres anomalies constatées. Il est intéressant de remarquer que ces courbes irrégulières étaient inexistantes au début de nos expériences, et sont apparues par la suite avec une fréquence croissante, même pour des suspensions qui avaient donné, un certain auparavant, une courbe régulière. Cette fréquence d'apparition semble sans relation avec la concentration des suspensions ou la dispersion granulométrique de la phase solide.

Nous devons donc admettre que le polystyrène que nous avons utilisé a évolué au cours du temps. Cette hypothèse est confirmée par la figure 22, qui met en évidence deux zones de points, correspondant à deux séries de courbes tracées pour la même suspension et dans les mêmes conditions, mais à plusieurs mois d'intervalle. Il faut préciser que cette évolution n'est sensible que pour des concentrations supérieures à 25 %, c'est-à-dire dans le domaine des viscosités dépendant du temps. Nous n'avons par exemple constaté aucune différence, après quatre mois, sur les viscosités de deux suspensions de la fraction d'élutriation n° 3, de concentrations respectives 15 et 20 %.

La figure 23 illustre un dernier type de comportement, relatif à la fraction de tamisage entre 180 et 200 μ . Pour cette fraction, toutes les suspensions de concentration supérieure à 25 % présentent une augmentation du couple C en fonction du temps de cisaillement. Cette augmentation se poursuit après 125 minutes et rien ne laisse supposer, dans la forme de la courbe, que l'on tende vers une valeur limite.

...

FIGURE 20

Comportements rhéologiques
anormaux

FE.2 - $c \approx 0,497$ - $\omega = 19,7$ T/mn

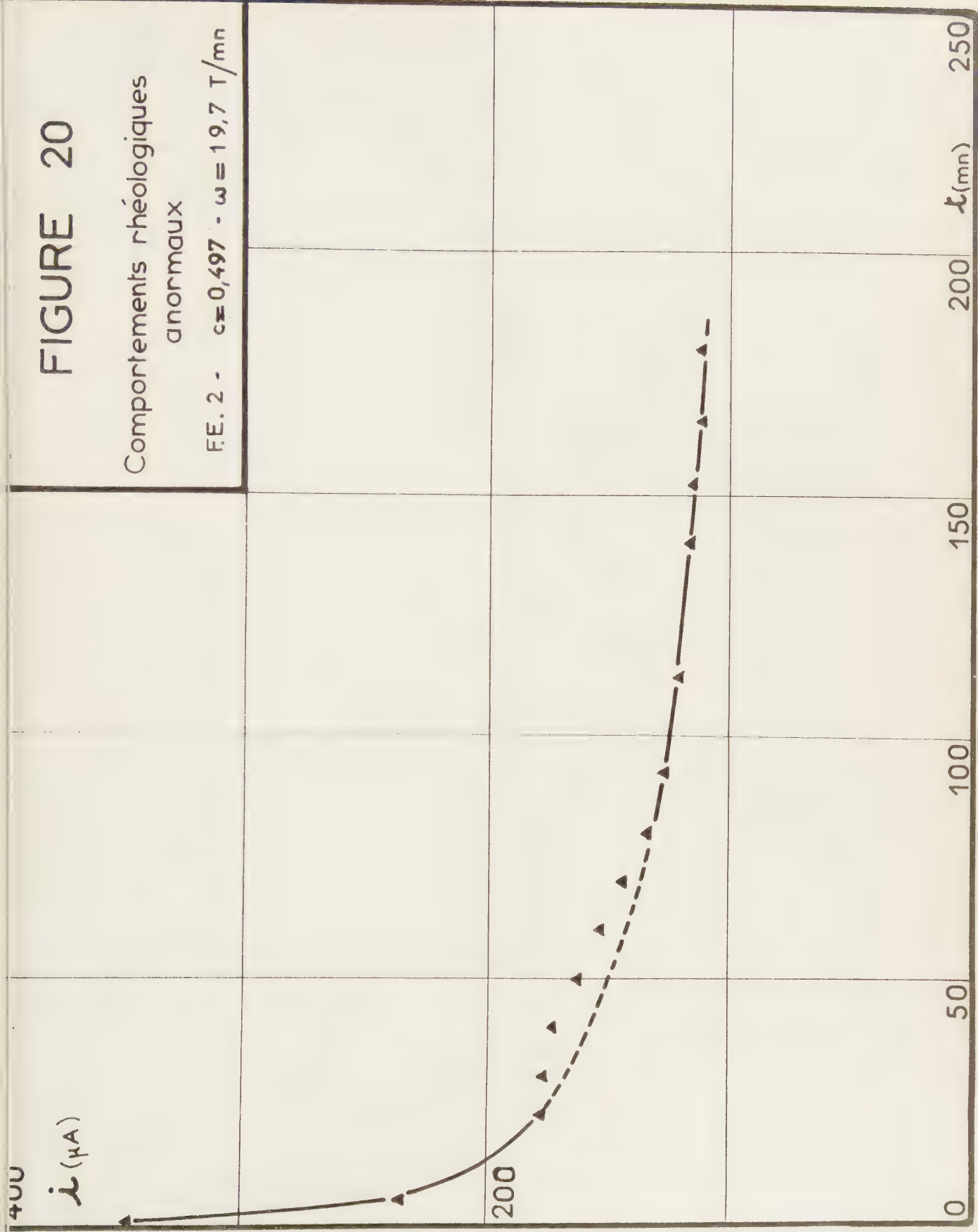


FIGURE 21

Comportements rhéologiques
anormaux

F.E.3 - $c = 0,35$ - $\omega = 39,7 \text{ T/mn}$

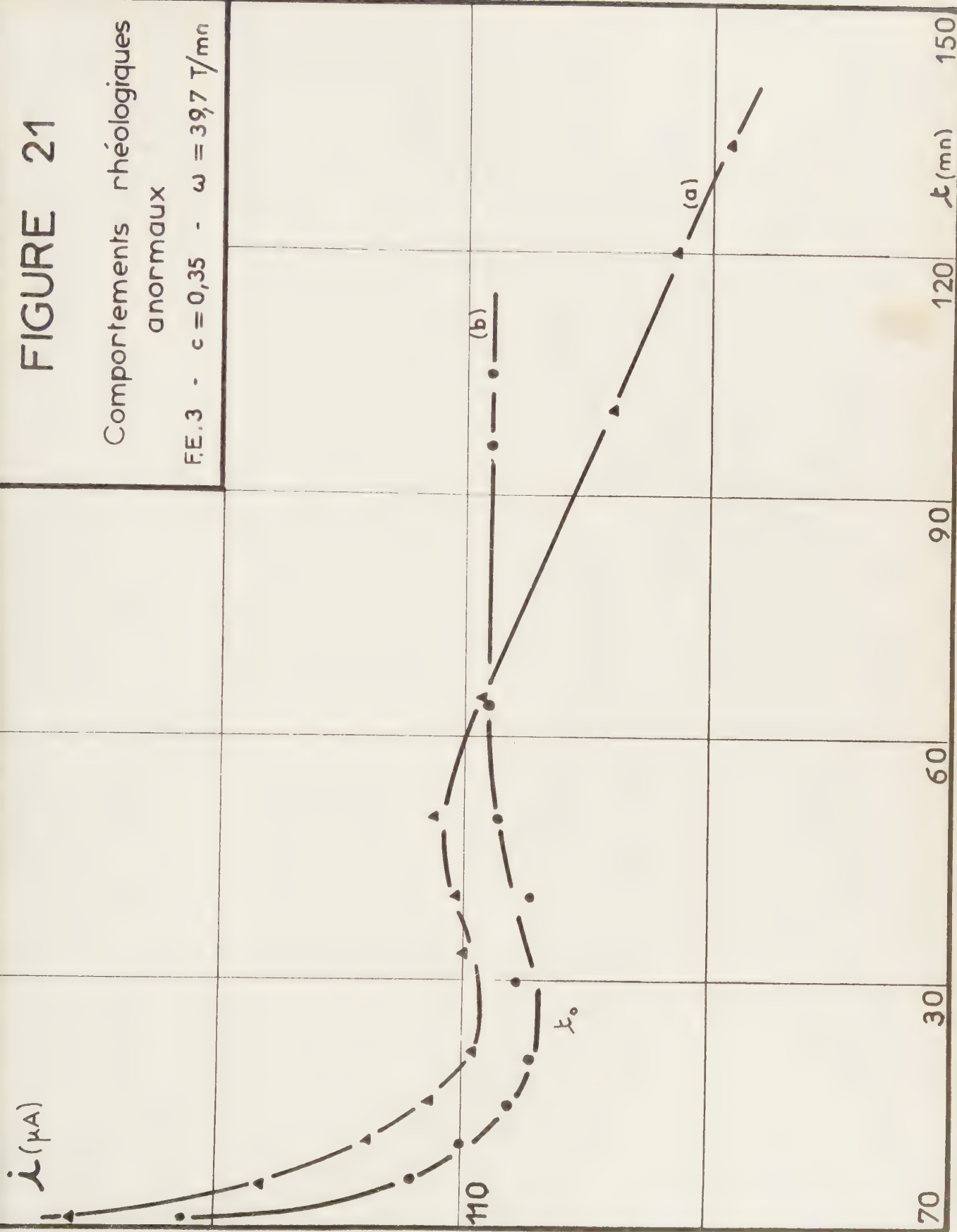
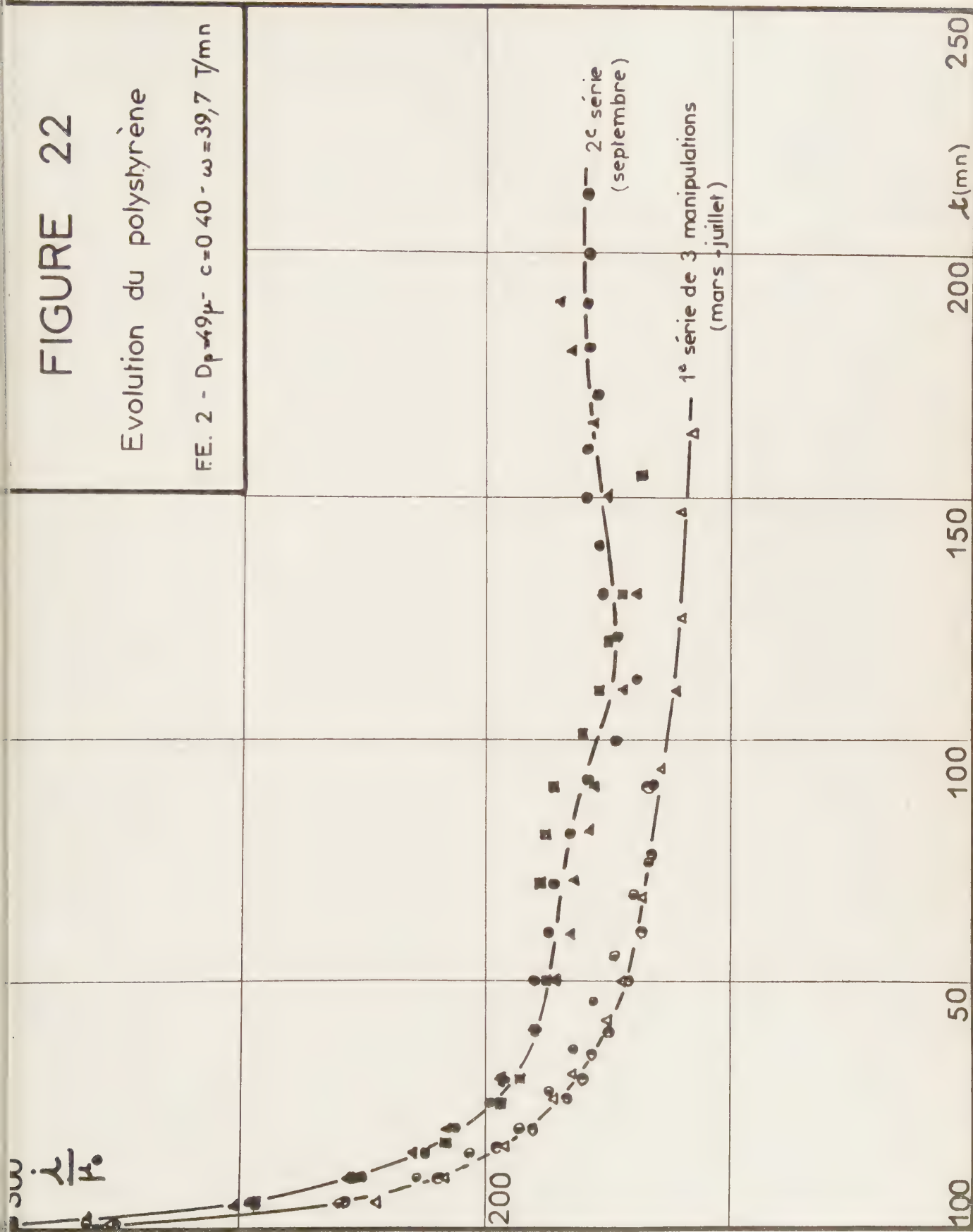


FIGURE 22

Evolution du polystyrène

FE. 2 - $D_p = 49 \mu$ - $c = 0.40$ - $\omega = 39.7$ T/mn



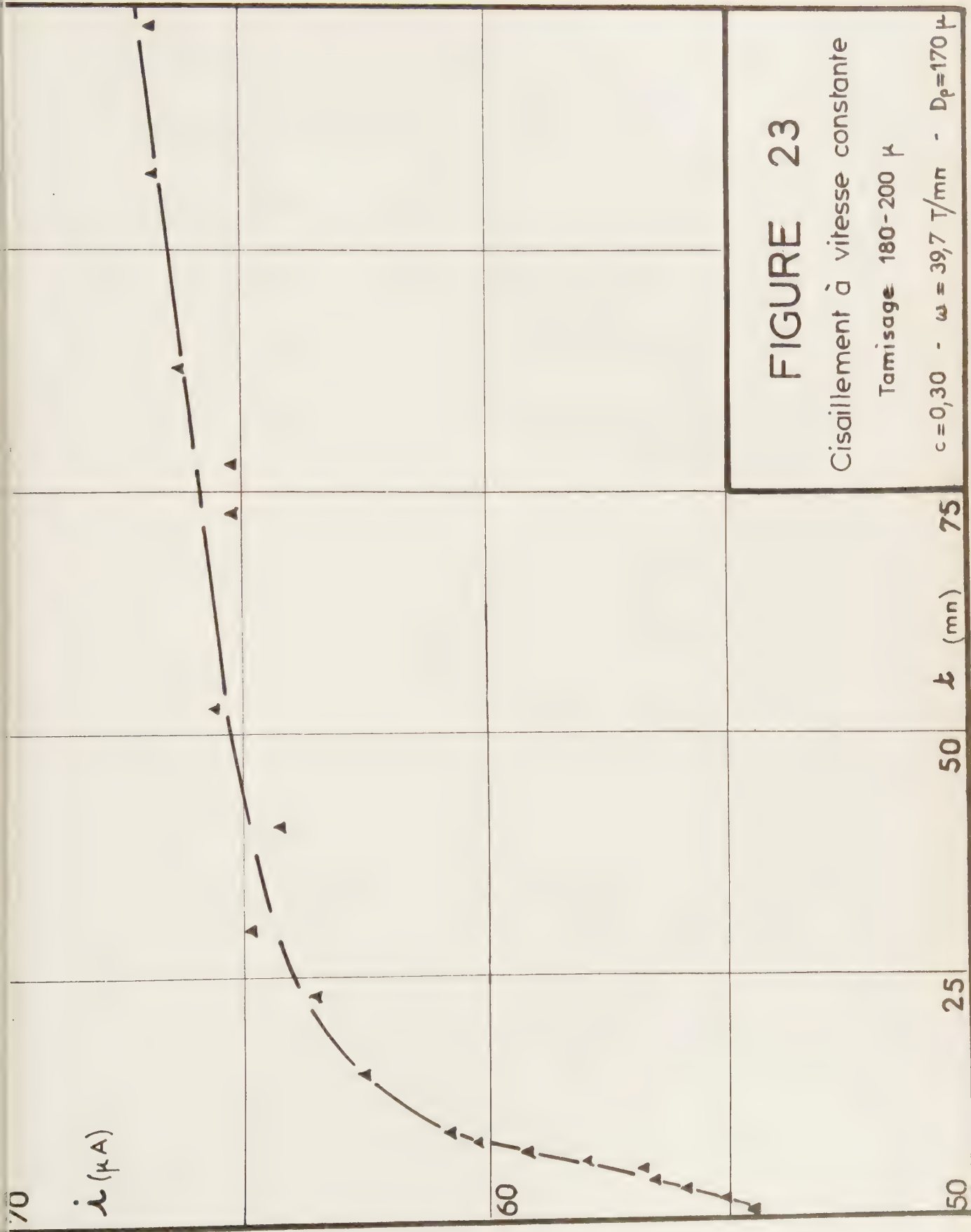


FIGURE 23

Cisaillement à vitesse constante

Tamissage 180-200 μ

$c=0,30$ - $\omega = 39,7$ T/mn - $D_p=170 \mu$

3 - 3 VISCOSITES RELATIVES.

3 - 3 - 1) Résultats des mesures.

Nous distinguerons le cas des suspensions à viscosité indépendante du temps et des suspensions thixotropes.

a) Suspensions non thixotropes.

Exemple d'une détermination de viscosité relative.

Fraction d'élutriation n° 5.

Concentration : 0,151.

Température : 30,1 °C.

E = 2,038 volts.

R₁ = 2 ohms.

R₂ = 200 ohms.

g = 12,50 ohms.

ω (T/mn)	R (Ω)	i (μ A)
39,7	352	53,6
19,7	695	27,2
9,95	1 280	14,8
4,92	2 380	8,0
2,48	4 290	4,4

Pente de la partie linéaire :

1,31 (μ A par T/mn)

Viscosité du liquide seul

(pente de la droite d'écoulement):

0,756 (μ A par T/mn)

Viscosité relative :

$\mu_r = 1,73.$

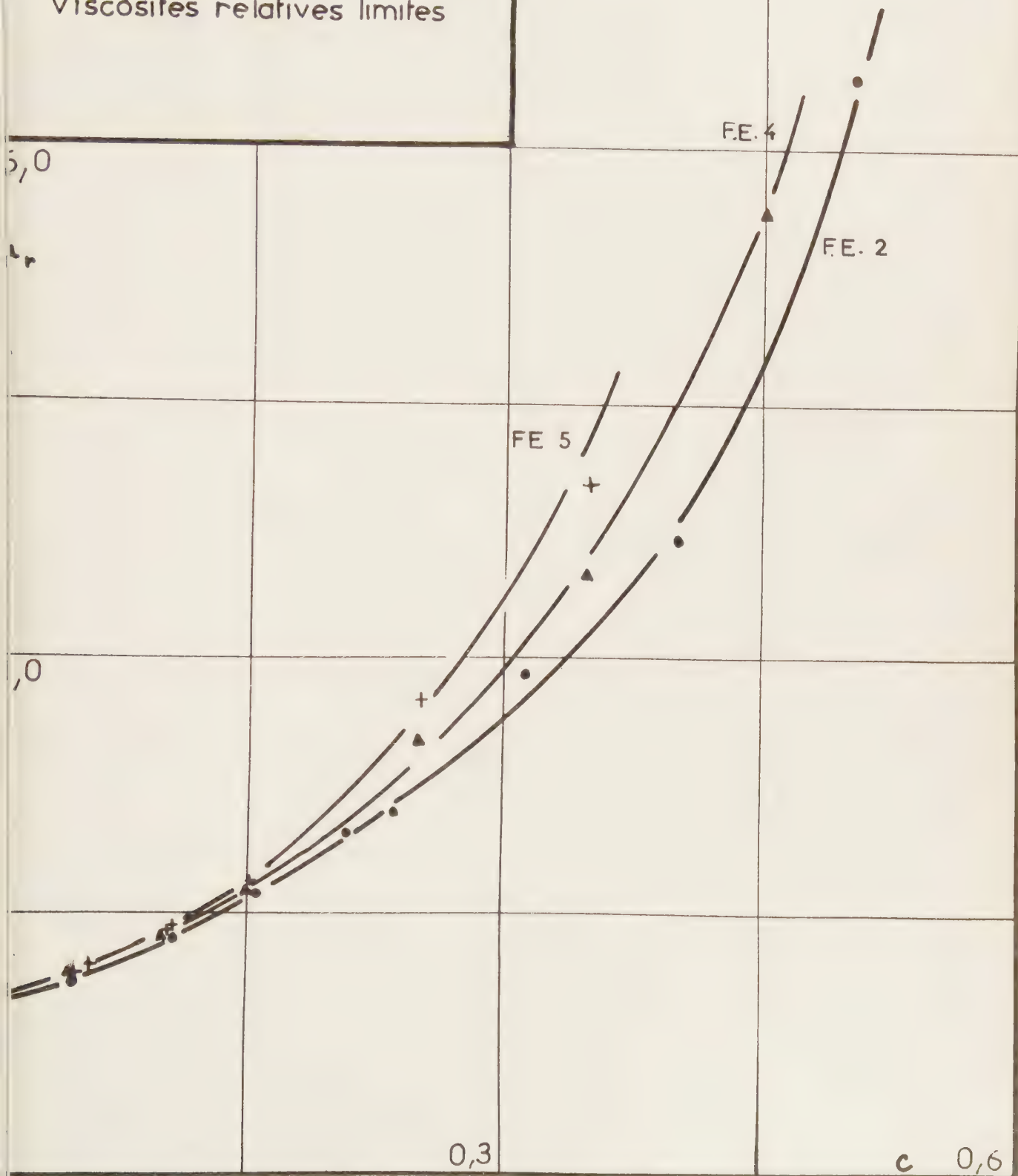
Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau V

Fraction	Concentration	Viscosité relative
Elutriation n° 5	0,053	1,18
	0,060	1,21
	0,102	1,40
	0,103	1,43
	0,151	1,73
Elutriation n° 4	0,050	1,18
	0,101	1,39
	0,151	1,68
Elutriation n° 3	0,050	1,17
	0,100	1,34
	0,153	1,62
	0,154	1,64
	0,200	1,94
Elutriation n° 2	0,051	1,16
	0,104	1,35
	0,155	1,63
	0,207	1,98
Mélange équipondéral, des fractions d'élutriation n° 2 et 4	0,053	1,18
	0,100	1,39
	0,105	1,34
	0,125	1,48
	0,153	1,63
	0,175	1,78
	0,199	1,93
Tamisage 63 - 80 μ	0,053	1,17
	0,100	1,36
	0,126	1,48
	0,153	1,63
	0,175	1,77
	0,202	1,97
Tamisage 180-200 μ	0,050	1,13
	0,100	1,27
	0,154	1,47
	0,251	1,94

FIGURE 24

Viscosites relatives limites



b) Suspensions thixotropes.

Dans ce cas, il est possible d'obtenir une viscosité relative M_t à chaque instant. Nous donnons dans le tableau suivant les valeurs des viscosités relatives correspondant à l'état rhéologique limite, dans nos conditions expérimentales (en ne gardant que les résultats réguliers).

Tableau VI

Fraction	Concentration	Viscosité relative limite
Elutriation n° 5	0,250	2,75
	0,350	4,11
Elutriation n° 4	0,249	2,47
	0,348	3,46
	0,450	5,63
Elutriation n° 3	0,250	2,42
	0,350	3,15
	0,450	5,01
Elutriation n° 2	0,233	2,09
	0,310	2,87
	0,400	3,70
	0,497	6,38

3 - 3 - 2 Variation de la viscosité relative avec la concentration.

Le problème se pose, afin d'obtenir une représentation unique sur toute l'échelle des concentrations examinées, de définir, pour les suspensions dont la viscosité varie avec le temps de cisaillement, un paramètre rhéologique comparable à la viscosité relative des suspensions non thixotropes. Il semble logique de choisir la viscosité relative limite. Sur la figure 24 sont portées les courbes $M_r = f(c)$ pour les fractions d'élutriation n° 2, 4 et 5, M_r étant la viscosité relative limite, pour les concentrations supérieures à 25 %. Or il n'existe aucun point anguleux au voisinage de cette concentration, frontière entre fluides thixotropes et non thixotropes. Ceci est encore plus apparent sur les figures 25 et sui-

vantes et il est manifeste que le phénomène ne présente aucune discontinuité ce qui justifie le choix précédent.

Les courbes 25 à 31 représentent les variations de $\log \mu_r$ en fonction de c . On distingue sur ces courbes deux domaines : quel que soit le diamètre des particules, pour les concentrations supérieures à $c_F = 10 \%$ $\log \mu_r$ varie linéairement en fonction de c , ce qui indique une relation exponentielle :

$$\mu_r = k e^{\alpha_2 c} \quad (6)$$

Au-dessous de 10 %, l'erreur sur la viscosité relative entraîne des variations importantes sur le logarithme. De plus, le nombre de points expérimentaux est faible. La relation

$$\mu_r = e^{\alpha_1 c} \quad (7)$$

rend compte des résultats avec une précision acceptable.

Le tableau VII montre que toutes les valeurs obtenues pour α_1 et α_2 sont supérieures, ou au plus égales, aux erreurs d'expériences près, à la valeur 2,5.

Le problème de la signification de c_F sera discuté au chapitre suivant.

Tableau VII

Fraction	α_1	α_2	$D_p (\mu)$	$\sigma (\mu)$	σ/D_p
Elutriation n° 5	3,36	4,34	25	4	0,16
Elutriation n° 4	3,29	3,94	33	4	0,12
Elutriation n° 3	3,01	3,67	42,3	6	0,14
Elutriation n° 2	2,99	3,43	49	7	0,14
Mélange	2,99	3,61	41,6	10	0,24
Tamissage 63 - 80 μ	2,99	3,57	73	13	0,18
Tamissage 180-200 μ	2,42	2,76	170	23	0,13

FIGURE 25

Viscosités relatives limites

Fraction d'élutriation N°5

$D_p = 25 \mu$

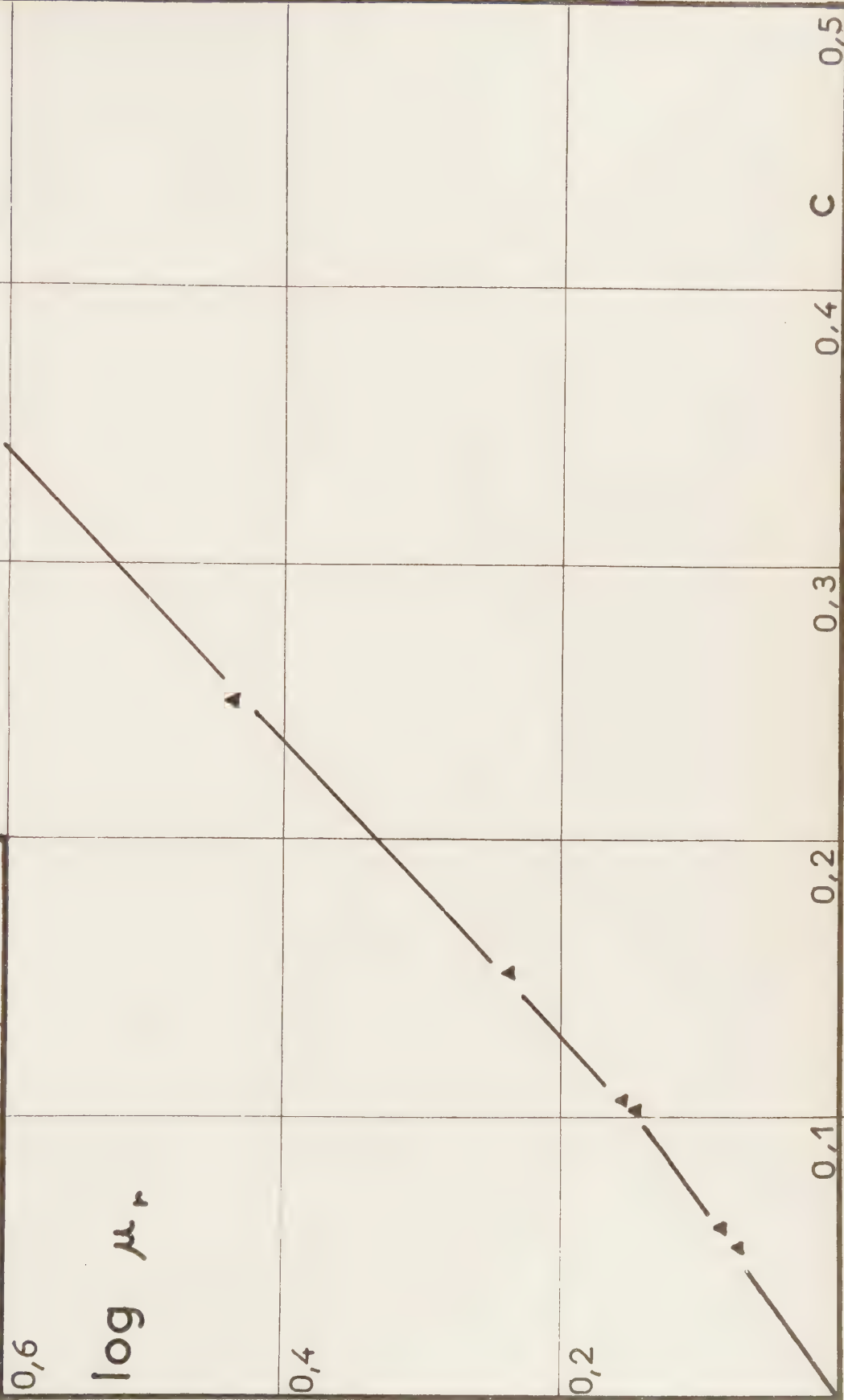


FIGURE 26

Viscosités relatives limites

Fraction d'élutriation N° 4

$D_p = 33 \mu$

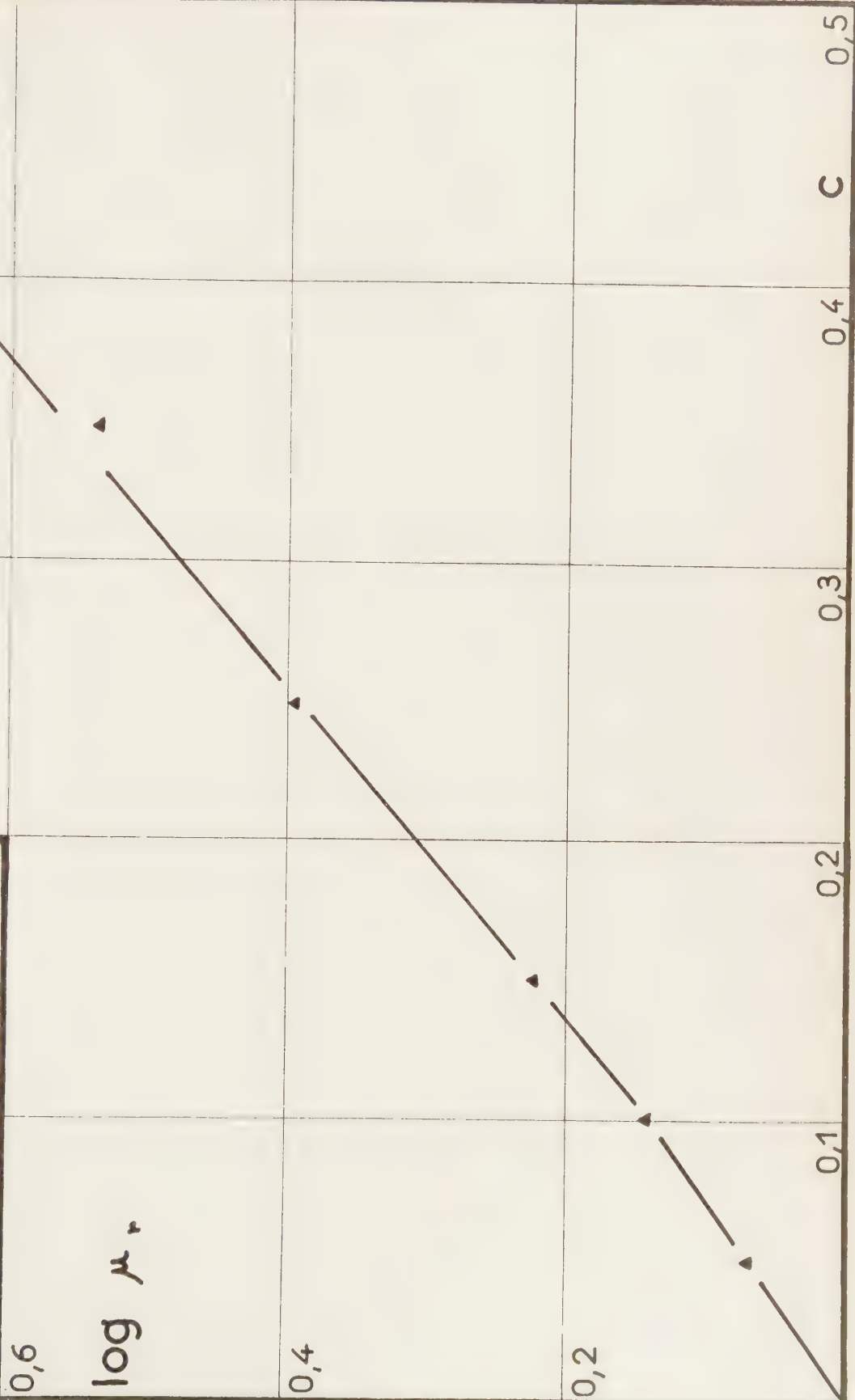


FIGURE 27

Viscosités relatives limites

Fraction d'élutriation N° 3

$D_p = 42 \mu$

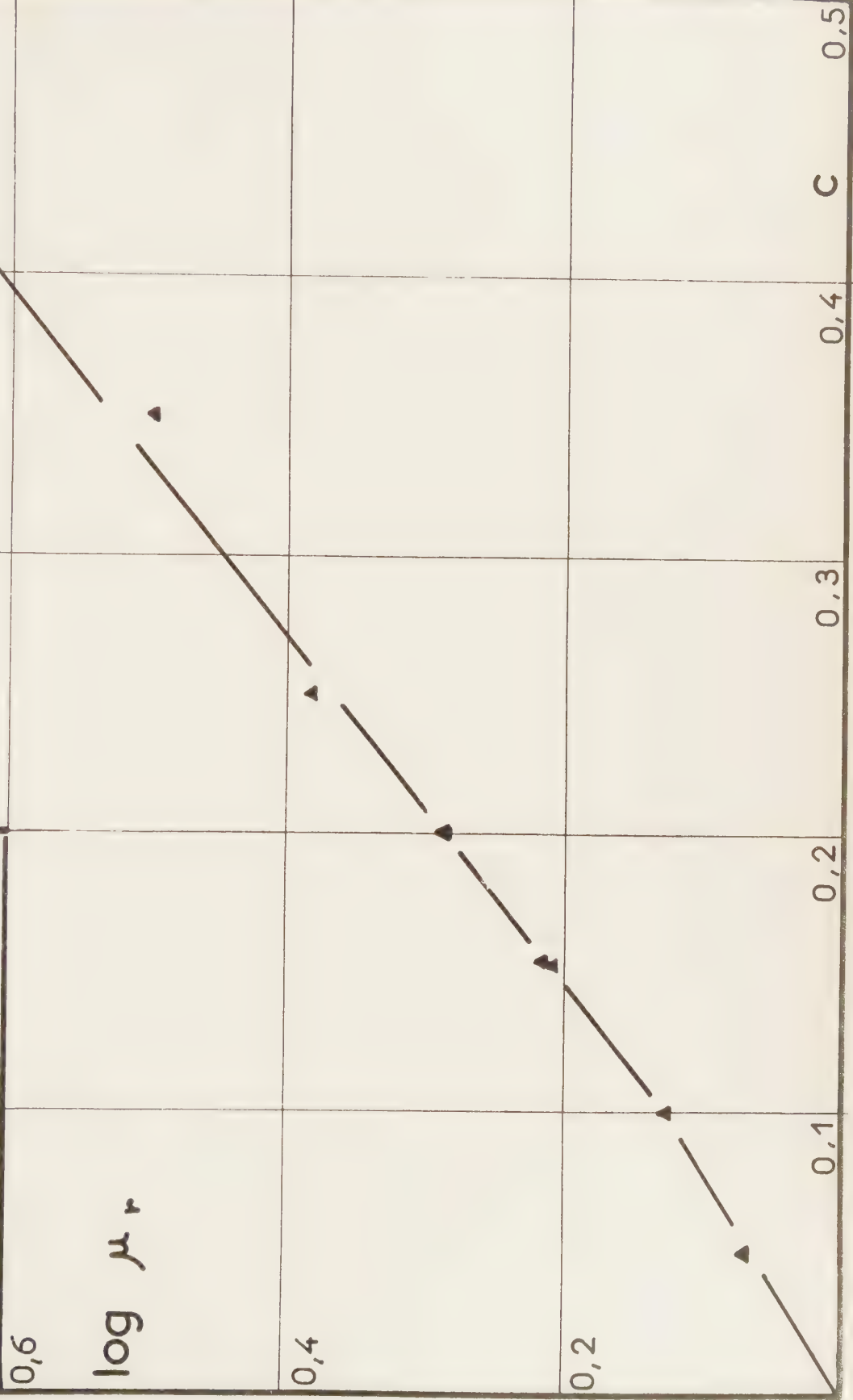


FIGURE 28

Viscosités relatives limites

Fraction d'élutriation N° 2

$D_p = 49 \mu$

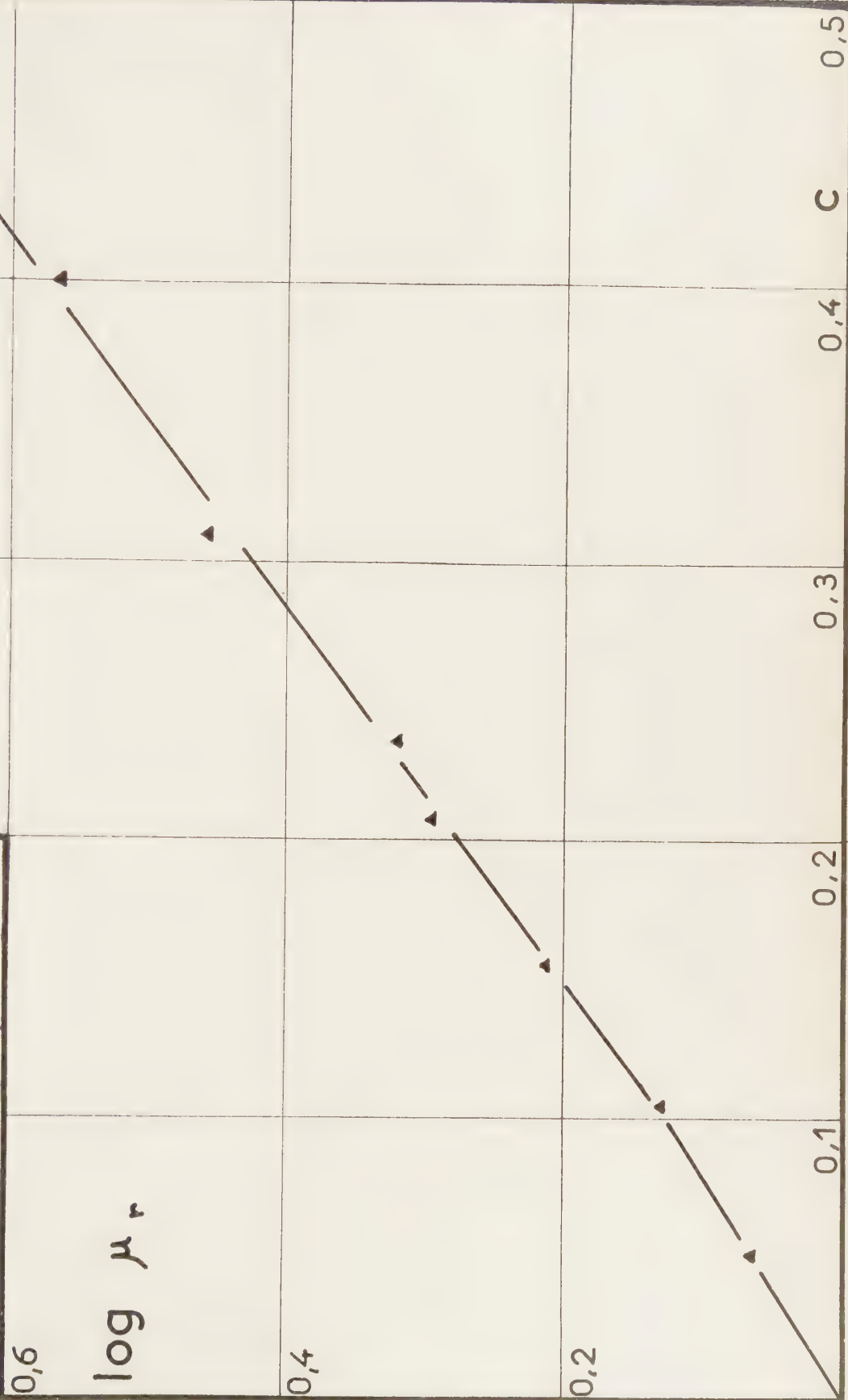


FIGURE 29

Viscosités relatives

Mélange

$D_p = 42 \mu$

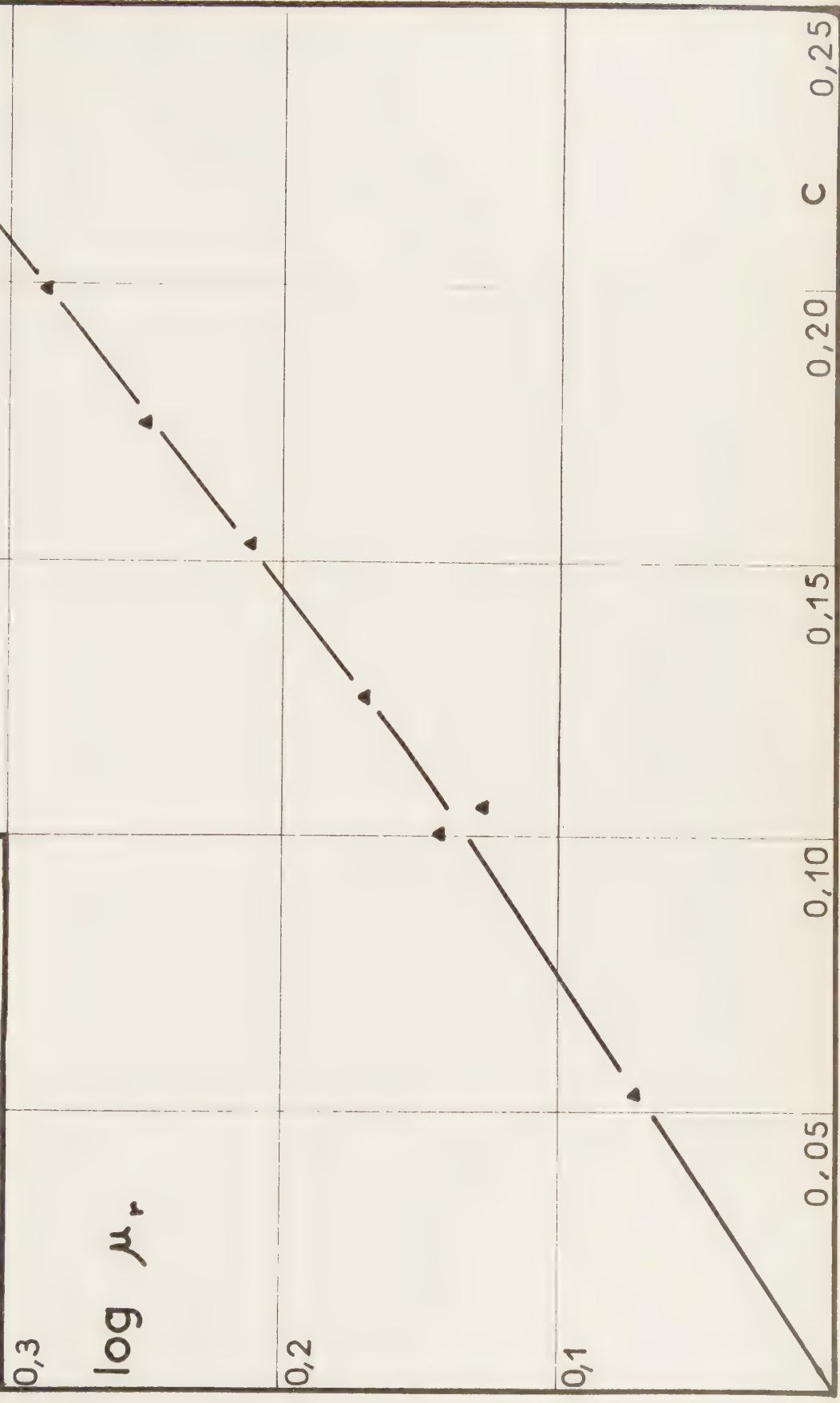




FIGURE 30

Viscosites relatives

Tamisaie 63 80 μ .

$D_e = 73 \mu$

0,3

$\log \mu_r$

0,2

0,1

0,05

0,10

0,15

0,20

0,25

C



FIGURE 31

Viscosités relatives

Tamissage 180 200 μ .

$D_p = 170 \mu$

0,3

$\log \mu_r$

0,2

0,1

0,06

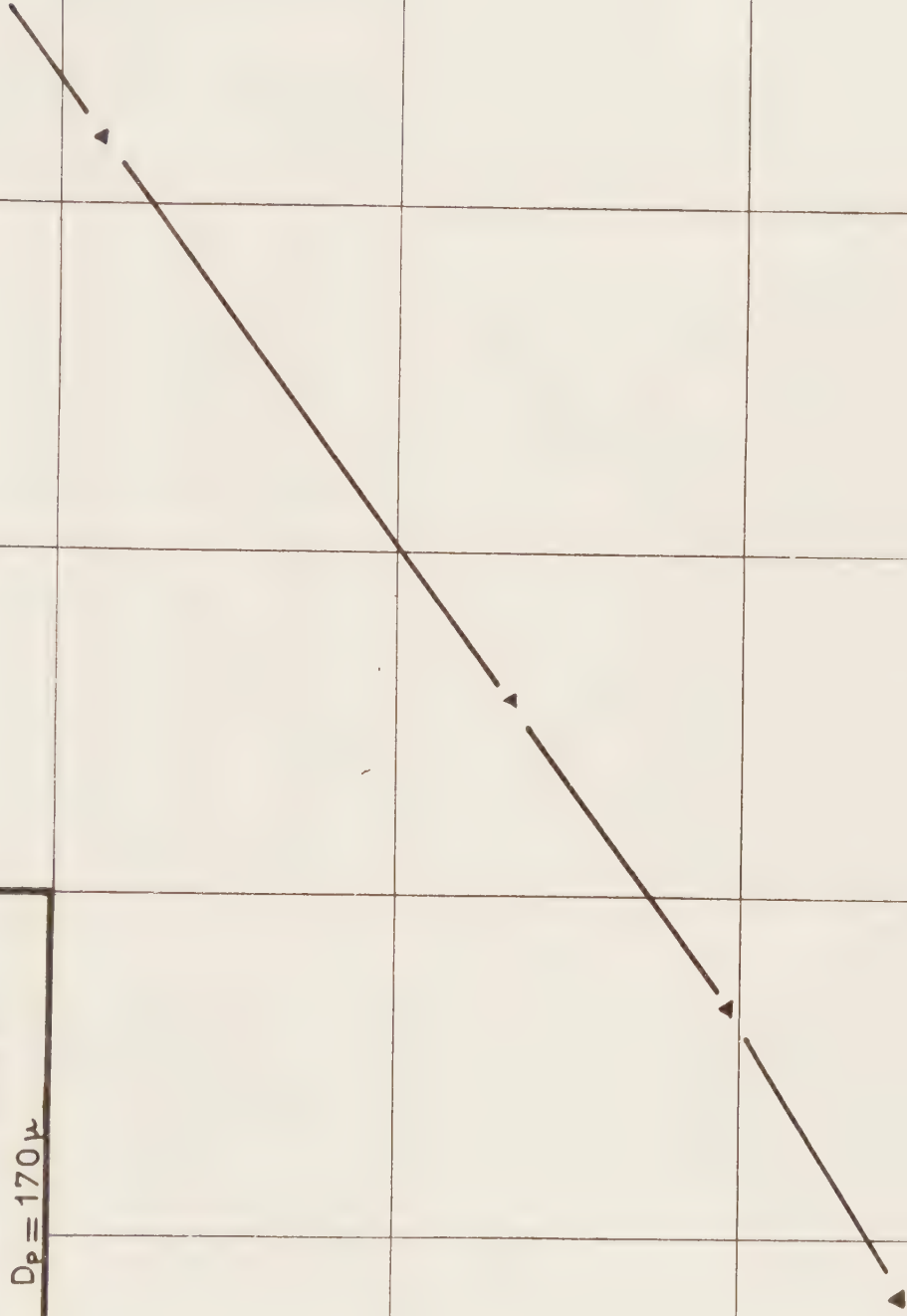
0,12

0,18

0,24

C

0,30



3 - 3 - 3 Influence des paramètres granulométriques de la phase solide.

Le simple examen du tableau VII fait apparaître une variation sensible de α_1 et α_2 avec le diamètre moyen des particules en suspension. Par contre, il n'existe pas de relation évidente entre les valeurs de ces deux coefficients et l'écart type σ des différentes fractions solides.

Ce résultat ne contredit pas les conclusions de WILLIAMS (58), EVESON (19) et RICHARDSON (44), qui ont signalé une influence marquée de la répartition granulométrique de la phase solide sur la viscosité d'une suspension, la dispersion la plus faible correspondant à la plus forte viscosité, pour une concentration donnée. Seules sont rigoureusement comparables, dans notre cas, des fractions de même diamètre moyen. Il est donc préférable de définir une dispersion relative par le rapport : σ/D_p . Or on peut voir, sur le tableau VII, que ce rapport varie peu pour les sept fractions que nous avons utilisées. Nos résultats sont donc en accord avec ceux des trois auteurs précédents en ce sens que deux fractions granulométriques (fraction n° 3 et mélange équipondéral des fractions n° 2 et 4) de même diamètre moyen ($42,3 \mu$ et $41,6 \mu$) et de dispersion relative du même ordre (0,14 et 0,24) donnent pour la même concentration, des viscosités identiques.

Nous avons cherché à préciser les variations de α_1 et α_2 en fonction du diamètre moyen D_p . La relation obtenue devait rendre compte d'une diminution de la viscosité, quand la dimension des particules augmente, effet qui s'atténue pour les gros diamètres. La figure 32 montre que α_1 et α_2 sont des fonctions linéaires de $1/D_p$, de la forme :

$$\alpha_1 = 2,5 \left(1 + \frac{B_1}{D_p} \right) \quad (8)$$

$$\alpha_2 = 2,5 \left(1 + \frac{B_2}{D_p} \right) \quad (9)$$

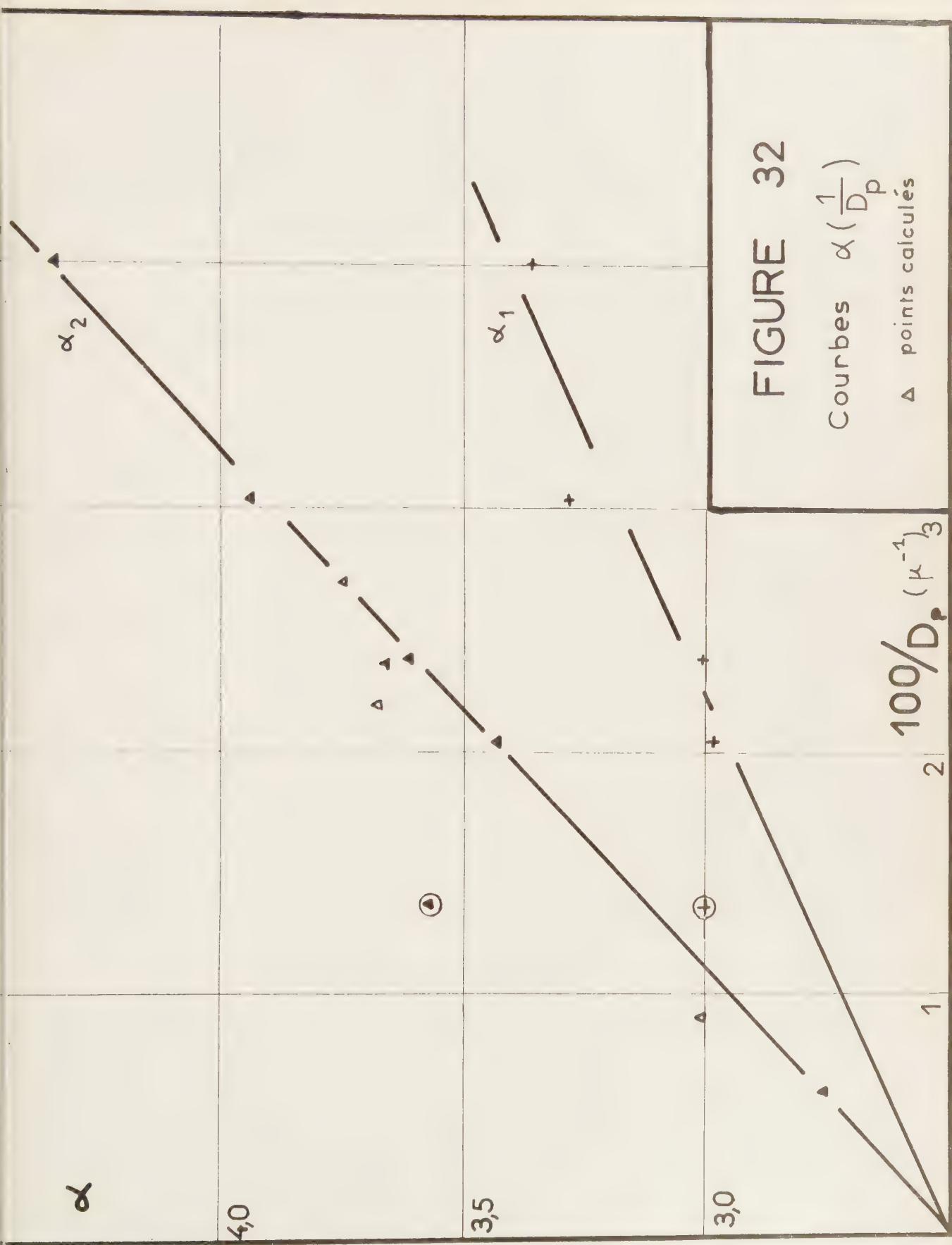
Il est intéressant de remarquer que, pour les fortes valeurs de D_p , les coefficients α_1 et α_2 se réduisent à la constante d'EINSTEIN : $K = 2,5$.

...

FIGURE 32

Courbes $\alpha(\frac{1}{D_p})$

Δ points calculés



Les points expérimentaux vérifient les relations (8) et (9) avec une bonne précision. L'écart maximum est de 4 % pour la relation (8) et ne dépasse pas 1 % pour la relation (9).

Nous n'avons pas tenu compte, pour évaluer ces écarts, de la fraction de tamisage entre 63 et 80 μ (fraction T), dont les points représentatifs cerclés se placent très au-dessus des deux droites.

Il est probable que ces valeurs trop élevées des coefficients α_1 et α_2 sont dues à un état d'électrisation des particules plus poussé pour la fraction (T) que pour les autres fractions granulométriques. Ceci se traduit par un effet d'adhérence des grains nettement plus marqué, parfaitement observable à l'oeil nu. Un échantillon de cette poudre a été soumis à une irradiation par un faisceau de rayons γ . Il en résulte une ionisation intense de l'air au voisinage des particules et une neutralisation des charges superficielles. On constate effectivement, après ce traitement, la disparition totale de l'adhérence entre grains. Mais la viscosité d'une suspension à 20 % de la fraction désélectrisée accuse une diminution avec le temps de cisaillement, à partir d'une valeur initiale identique à la valeur obtenue en utilisant les particules non irradiées.

Quelle que soit l'explication que l'on puisse donner à ce phénomène, cet essai n'est pas concluant, car on ignore l'effet exact du rayonnement γ sur le polystyrène. Il est possible, en particulier, qu'une irradiation provoque des modifications de la structure du haut polymère.

On peut dire, en définitive, que les résultats expérimentaux n'ont pas permis de définir clairement l'influence des charges électriques portées par les particules.

Sur la figure 32 sont représentés également trois points, correspondant à trois suspensions, préparées à partir de mélanges en proportions variables, de plusieurs fractions granulométriques. Le coefficient α_2 a été calculé en utilisant la relation (6), connaissant la valeur mesurée de la viscosité relative pour une concentration de 20 %, et moyennant une

estimation de la valeur de k qui varie peu avec le diamètre moyen D_p . Vu l'erreur ainsi introduite, on peut considérer comme satisfaisante la précision avec laquelle ces points satisfont à la relation (9).

3 - 3 - 4 Viscosités relatives initiales.

La viscosité initiale d'une suspension thixotrope n'est pas accessible directement par l'expérience. On peut l'obtenir en extrapolant au temps $t = 0$ la courbe : $\mu_t = f(t)$

Pendant les premières minutes de cisaillement, cette courbe est assimilable à une hyperbole équilatère d'équation :

$$(t + a) (\mu_t - b) = M$$

où a , b , et M sont des constantes.

Deux méthodes différentes permettent une extrapolation avec un minimum d'erreur.

Si l'on considère un point de coordonnées (t_1, μ_1) , l'équation précédente peut se mettre sous la forme :

$$\frac{t - t_1}{\mu_t - \mu_1} = \alpha_0 (t - t_1) + \beta_0 \quad (10)$$

avec :

$$\alpha_0 = - \frac{1}{\mu_1 - b}$$

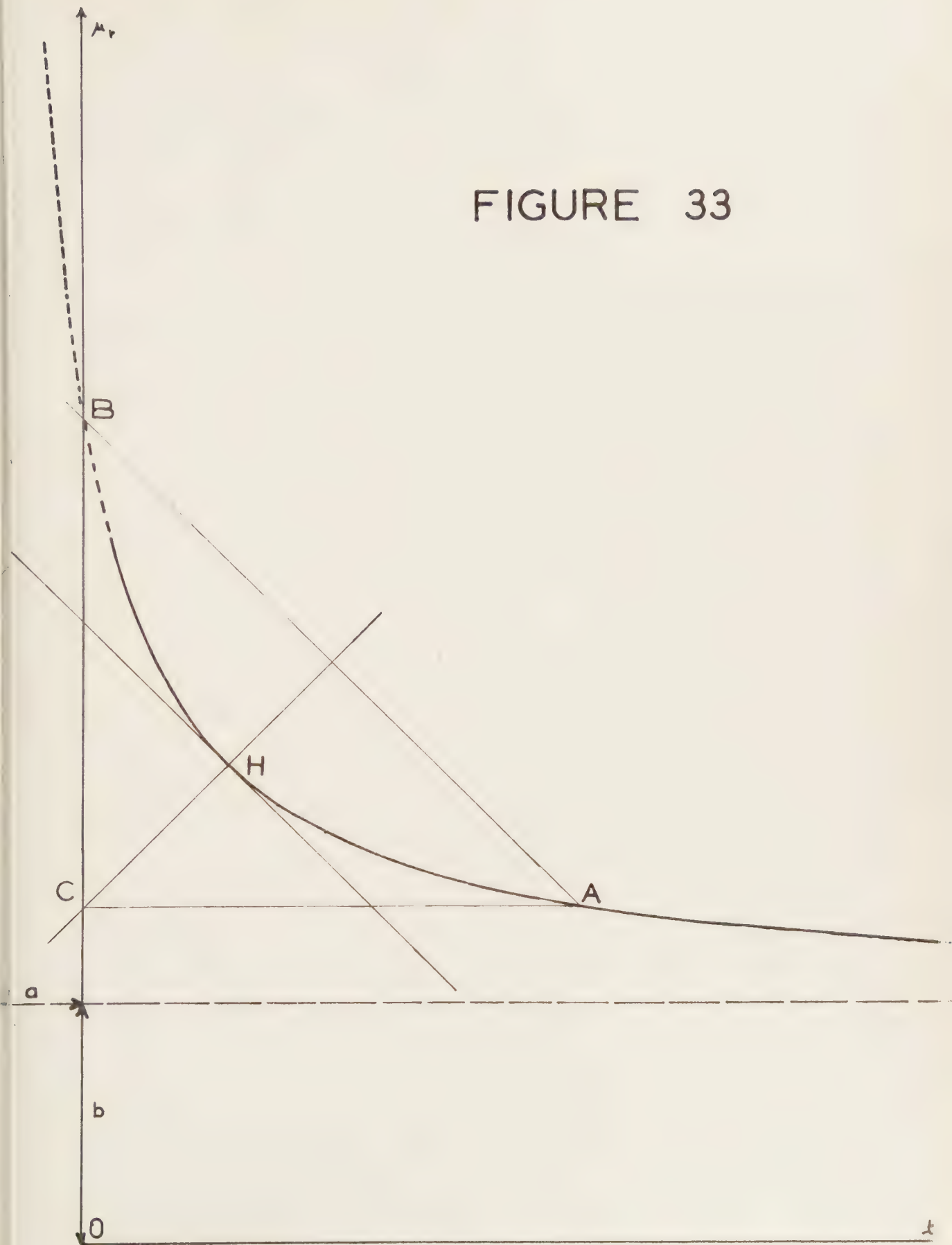
et :

$$\beta_0 = - \frac{t_1 + a}{\mu_1 - b}$$

α_0 et β_0 sont obtenus à partir d'une représentation graphique de l'équation (10), ce qui conduit au calcul de a et b , puis de la valeur moyenne de M et donc de la viscosité relative initiale μ_i .

Une autre méthode consiste à déterminer graphiquement la tangente

FIGURE 33



au sommet H de l'hyperbole (fig. 33). On en déduit facilement l'axe de symétrie CH. Puisque $CB = CA$, on obtient μ_i , ordonnée de B.

Ces deux méthodes donnent des résultats qui diffèrent au maximum de 10 %, pour les plus fortes concentrations.

Le tableau VIII donne les valeurs des viscosités relatives initiales des suspensions thixotropes que nous avons rencontrées.

Tableau VIII

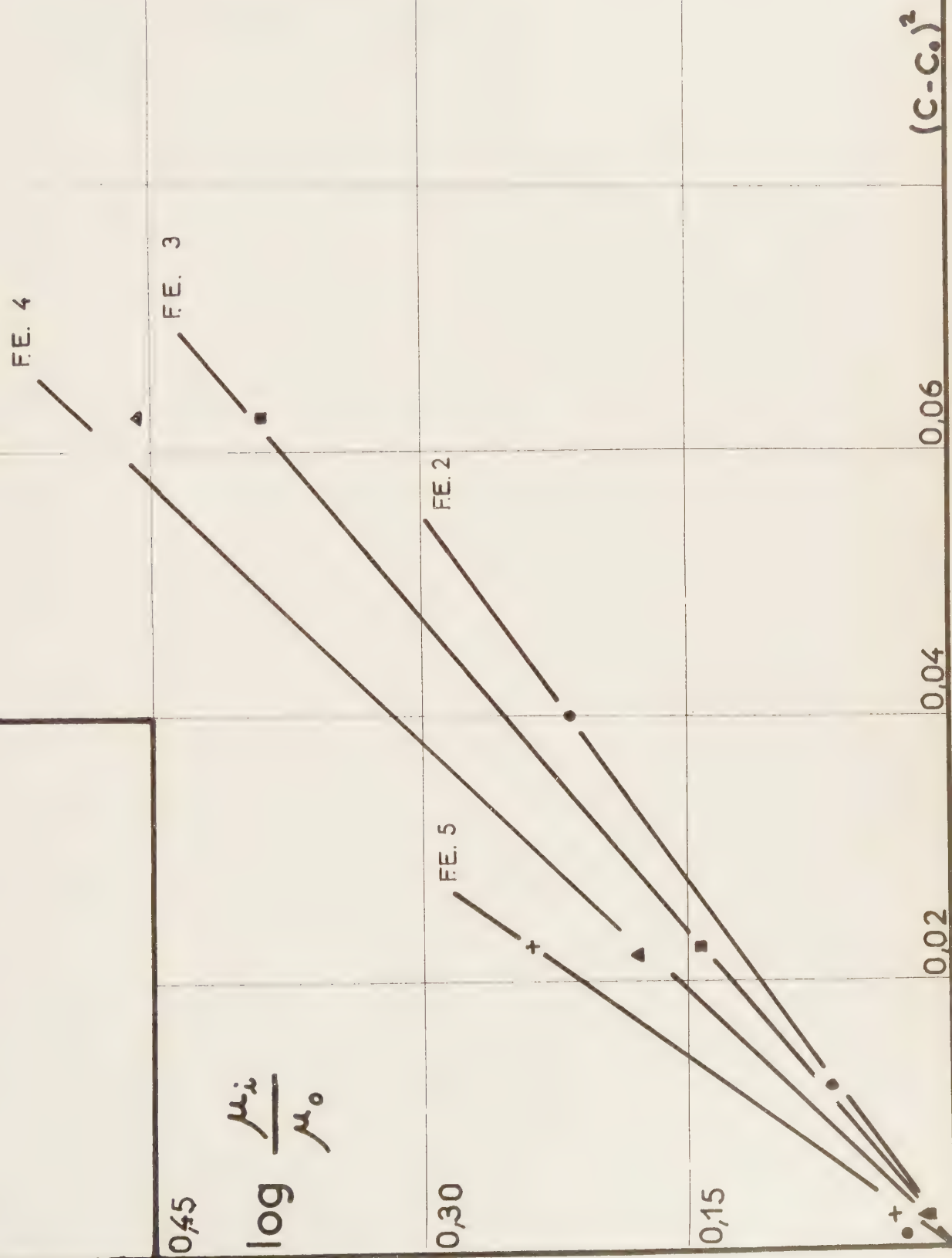
Fraction	Concentration	Viscosité relative initiale
Elutriation n° 5	0,250	3,02
	0,350	8,03
Elutriation n° 4	0,249	2,61
	0,348	5,87
	0,450	20
Elutriation n° 3	0,250	2,54
	0,350	5,12
	0,450	14,5
Elutriation n° 2	0,233	2,26
	0,310	3,51
	0,400	6,79
	0,497	35

Nous avons reporté, pour les quatre fractions, la valeur du rapport : $\log \frac{\mu_i}{\mu_L}$ en fonction de la concentration. Les points expérimentaux (fig. 34) se placent approximativement sur une courbe d'équation :

$$\log \frac{\mu_i}{\mu_L} = \delta (c - c_T)^2 \quad (11)$$

où δ est une constante, qui dépend des caractéristiques de la fraction solide et où $c_T = 0,20$. Cette valeur représente vraisemblablement la limite à partir de laquelle se manifeste la thixotropie, limite qui ne

FIGURE 34



peut être déterminée avec précision expérimentalement car, au-dessous de 25 %, l'amplitude des variations de viscosité en fonction du temps est trop faible pour être décelée.

On peut noter que la relation (11) permet de définir l'amplitude totale des variations de la viscosité d'une suspension pendant une expérience de cisaillement :

$$\frac{\mu_i}{\mu_L} = \exp \left[\delta (c - c_T)^2 \right]$$

3 - 4 METHODE DE CYCLISATIONS SUCCESSIVES.

Une propriété caractéristique (23) d'un fluide thixotrope est de donner un cycle, lorsqu'on reporte, en fonction de la vitesse de rotation ω du cylindre extérieur, le couple résistant, mesuré pour des valeurs de ω , croissant jusqu'à une valeur maximum ω_0 , puis décroissant jusqu'à la valeur initiale.

Nous avons examiné le comportement des suspensions de concentration supérieure à 25 %, quand on leur fait décrire plusieurs cycles successifs.

Nous nous sommes efforcés de décrire chaque cycle dans le temps le plus court possible et de conserver constant, pendant toute la durée de l'expérience, le temps Δt nécessaire à la mesure de C , à chaque vitesse de rotation.

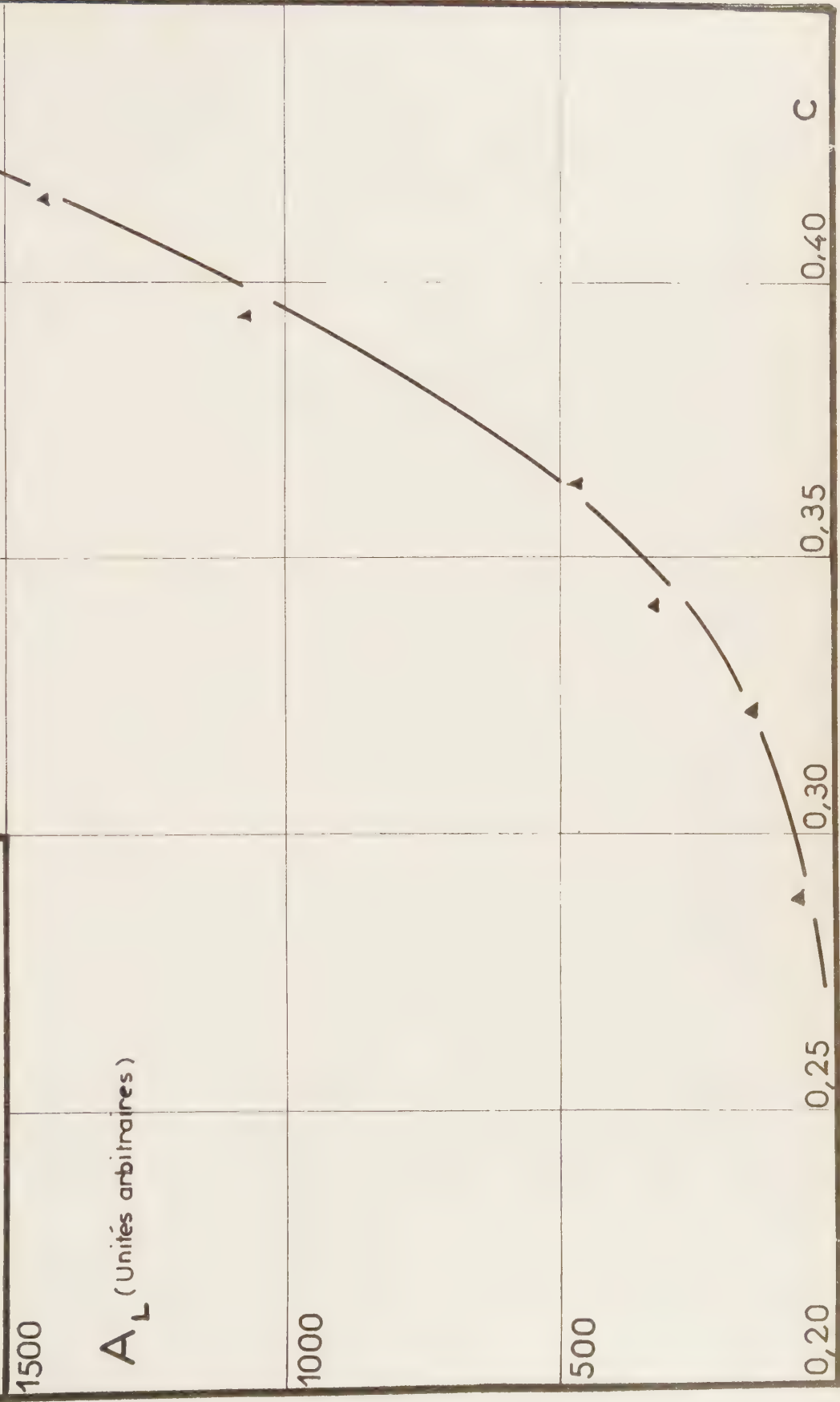
On peut voir, sur la figure 18, les trois premiers cycles, obtenus pour une suspension de la fraction d'élutriation n° 2, de concentration 45,5 %. Comme dans les expériences de GREEN et WELTMANN (23), à chaque phase descendante correspond une courbe linéaire.

Pour une concentration donnée, l'aire A des cycles successifs va en diminuant. A partir de la troisième phase montante, les cycles se chevauchent, la portion commune à deux cycles successifs augmentant progressivement pour donner un cycle limite, lorsque le recouvrement est

FIGURE 35

A_L vs c

Polystyrène - Huile de vaseline



total. Si l'on continue l'expérience, tous les cycles obtenus à partir de ce moment se superposent au cycle limite. L'aire A augmente avec la concentration. Pour l'aire limite A_L , nous avons trouvé la relation (fig.35)

$$A_L = h (c - c_T)^4$$

avec :

$$c_T = 0,20.$$

On retrouve ici le même terme $(c - c_T)$ que dans la relation (11). Il semble donc que ce facteur intervienne de façon particulière pour caractériser, sur le plan quantitatif, le comportement d'une suspension thixotrope.

3 - 5 CONCLUSION.

Pour toutes les suspensions que nous avons étudiées, on retrouve le même comportement.

Si la concentration de la phase solide est inférieure à c_0 (dont la valeur croît avec D_p), le fluide est newtonien. Pour les concentrations supérieures à 20 %, le fluide présente le caractère de thixotropie.

De plus, la viscosité relative dépend, dans une large mesure, du diamètre moyen des particules et peut s'exprimer sous une forme simple:

$$\begin{aligned} - \text{pour } c > c_F \quad \mu_r &= k \exp \left[2,5 c \left(1 + \frac{B}{D_p} \right) \right] \\ - \text{pour } c < c_F, \quad k &= 1. \end{aligned}$$

Dans la suite de cet exposé, nous comparerons ce résultat aux conclusions d'autres travaux publiés dans la littérature et nous verrons comment on peut expliquer les divergences entre les différents résultats expérimentaux.

*

*

*

C h a p i t r e I V

--:--:--:--

DISCUSSIONS DES RESULTATS

--:--:--:--

4 - 1 VISCOSITE ET CONCENTRATION.

4 - 1 - 1) Domaine des suspensions fortement concentrées. ($c > 0,50$)

On peut voir, sur les figures 26 et 27, que l'équation (6) est vérifiée avec une bonne précision jusqu'à une concentration de 45 %. Il existe cependant, pour une suspension de particules sphériques, une concentration théorique c_m que l'on ne peut dépasser et qui correspond à une phase solide constituée par le nombre maximum de sphères que l'on peut loger dans un volume donné. Pour chacune des fractions granulométriques utilisées, le rapport du diamètre de particule le plus faible au diamètre le plus élevé est toujours supérieur à 0,4. Dans ces conditions, le volume des vides ménagés entre les grosses particules est trop faible pour permettre aux petites sphères de s'y introduire. Par conséquent, c_m représente la fraction solide de l'entassement hexagonal compact :

$$c_m \sim 0,74$$

Un système correspondant à ce modèle, dans lequel toutes les particules sont en contact, serait caractérisé par une viscosité quasi infinie. On doit donc s'attendre, pour des concentrations supérieures à

...

50 %, à une variation de μ_r en fonction de c plus rapide que l'exponentielle. C'est sans doute ce qui explique les valeurs anormalement élevées de la viscosité μ_t et de la viscosité limite (fig. 28) pour la suspension à 49,7 % de la fraction d'élutriation n° 2.

4 - 1 - 2) Variation de la viscosité relative avec la concentration.

Il ressort du chapitre premier qu'aucune forme générale n'a été proposée, tant sur le plan théorique qu'expérimental, pour décrire, dans le domaine des suspensions concentrées, les variations de la viscosité en fonction de la concentration. On remarquera néanmoins que plusieurs auteurs signalent une variation du type exponentiel.

Nous avons déjà cité, les travaux de THOMAS (31) et de RICHARDSON (42). Ce dernier dit en outre avoir vérifié avec succès la loi exponentielle sur les résultats dus à d'autres expérimentateurs (tableau IX).

TABLEAU IX

Auteurs	Référence	Système étudié	Pente de la droite $\text{Log } \mu_r = f(c)$
CHICK (9)	47	Serum albumine	2
TREVAN (52)	48	Sang	3
JOSHI (32)	49	Emulsions huile - eau	5
LYTTLETON et TRAXLER	50	Système asphalte -huile	6

De même, GREEN et WELTMANN (22) ont constaté, sur des suspensions concentrées d'oxyde de zinc, une variation linéaire du logarithme de la viscosité relative en fonction de c . Mais la droite obtenue donne une ordonnée à l'origine positive alors que dans notre cas, l'ordonnée à l'origine est négative. Bien que la vérification expérimentale n'ait pu en être faite, il est vraisemblable que la courbe de GREEN et WELTMANN s'incurve vers l'origine pour les faibles valeurs de c , puisqu'on ne peut admettre, pour $c = 0$, une valeur de μ_r différente de l'unité.

Pour sa part, TING (51) considère que la formule exponentielle est seulement une formule approchée, qui décrit assez bien les résultats expérimentaux, tant que la concentration reste faible. Ceci est peut-être le cas pour la relation (7), que nous avons adoptée pour les suspensions de concentration inférieure à c_F ($c_F \sim 10\%$). Mais l'idée de TING est infirmée par les résultats de GREEN et WELTMANN qui ont travaillé avec une marge d'erreur plus ou moins grande, mais sur des systèmes concentrés. De plus, en ce qui nous concerne, l'équation (6) est vérifiée jusqu'à une concentration de 45 % avec un écart maximum de 5 %.

Deux autres formules, valables pour des concentrations relativement élevées, ont été proposées respectivement par VAND (53) et ROBINSON (45).

Les valeurs de la viscosité, calculées d'après l'équation de VAND :

$$\mu_r = 1 + 2,5 c + 7,17 c^2 + \dots$$

sont inférieures aux viscosités relatives limites que nous avons obtenues expérimentalement. Une explication possible de cette divergence réside dans le fait que VAND a utilisé des suspensions dans lesquelles les interactions entre particules sont négligeables, alors que, dans notre cas, l'effet d'agrégation est manifeste, ce qui conduit à une viscosité plus élevée, à concentration égale.

...

La relation :

$$\mu_{sp} = \frac{k c}{1 - s' c} \quad (12)$$

donne au contraire des viscosités supérieures à nos valeurs expérimentales. Nous avons reporté sur la figure 36 nos propres résultats (viscosités relatives des suspensions non thixotropes et viscosités relatives limites des suspensions thixotropes), suivant le mode de représentation préconisé par ROBINSON. Il est évident, d'après cette figure, que les variations de c/μ_{sp} en fonction de c ne sont pas linéaires. D'une part, si l'on admet que, pour les très faibles concentrations, on retrouve la relation d'EINSTEIN :

$$\mu_{sp} = 2,5 c$$

la condition $c \rightarrow 0$ entraîne $\frac{c}{\mu_{sp}} \rightarrow 0,4$, d'où l'extrapolation de la figure 36. De plus, l'erreur sur les valeurs de μ_{sp} calculée par la différence :

$$\mu_{sp} = \mu_r - 1$$

devient importante, quand la concentration diminue, car la viscosité relative devient alors voisine de l'unité. On peut donc s'attendre à une mauvaise précision sur les points correspondant aux concentrations 5 et 10 %. Il est clair néanmoins que les quatre courbes présentent une incurvation alors que des erreurs expérimentales se traduiraient plutôt par une dispersion des points.

Si on utilise par contre la même représentation pour les viscosités initiales, on obtient une droite jusqu'à une concentration de 40 % environ (fig. 37). La figure 37 présente une forte analogie avec les réseaux de courbes tracées par ROBINSON et TING en ce sens que, sur toutes ces courbes comme sur la figure 37, les points relatifs aux concentrations supérieures à 40 % se trouvent au-dessus des droites correspondantes. Cet écart systématique est trop important pour être attribué à des erreurs d'expérience, et ceci met en doute la valeur de la méthode

...

FIGURE 36

Représentation de
ROBINSON

Viscosités limites

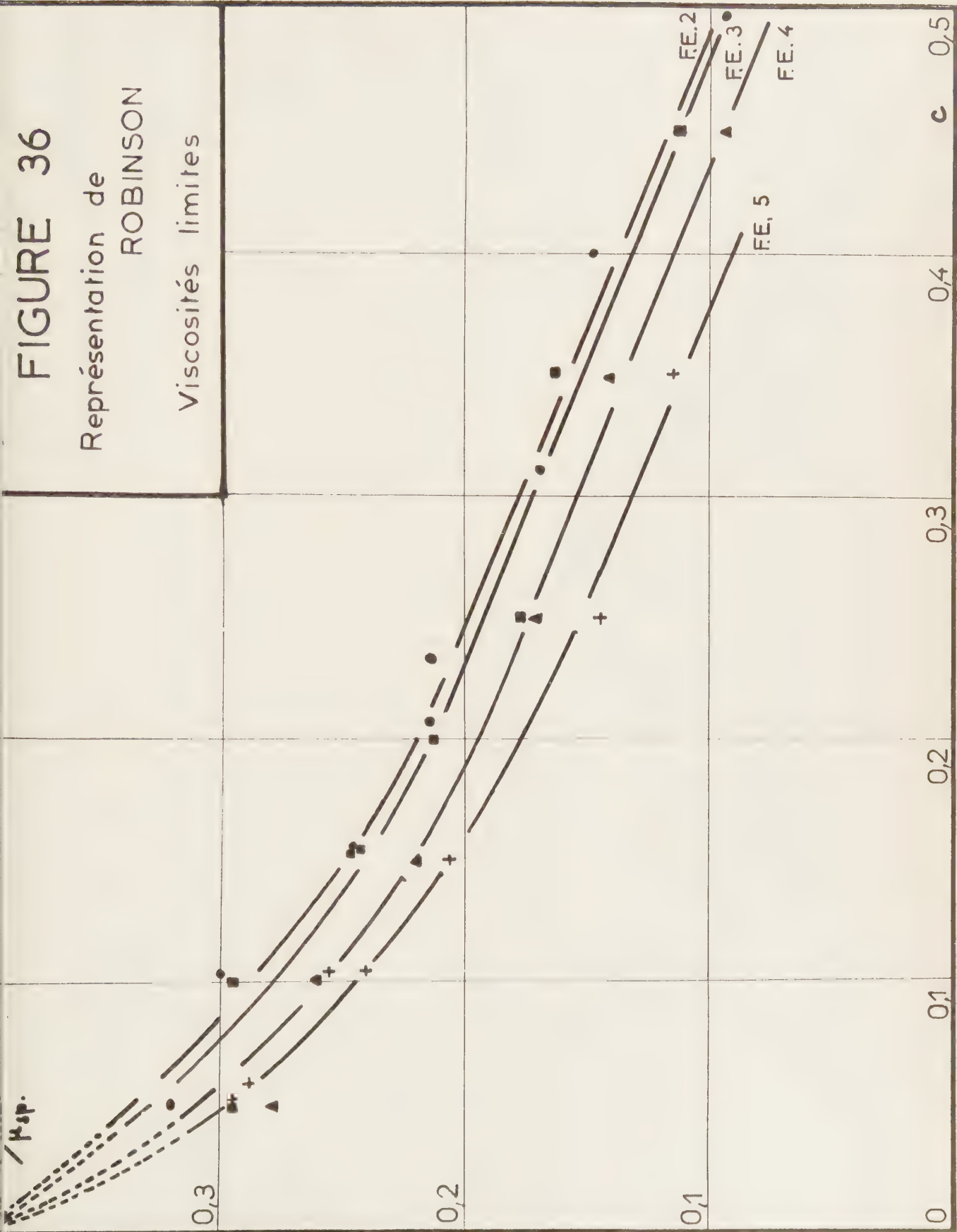
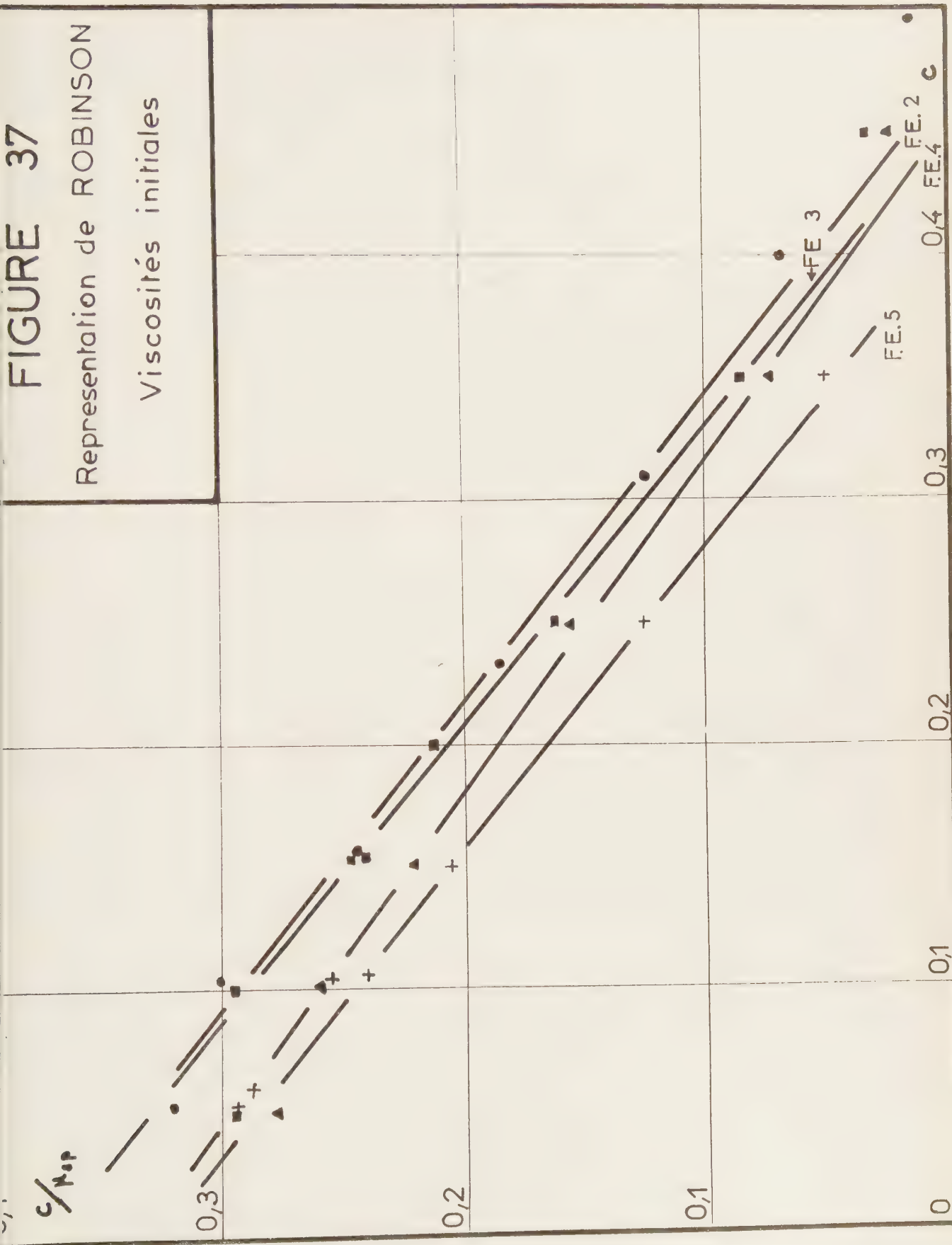


FIGURE 37

Representation de ROBINSON

Viscosités initiales



d'extrapolation linéaire utilisée par ROBINSON et TING pour la détermination de c_m . (c_m est en effet, pour une fraction granulométrique donnée, la valeur de c pour laquelle le rapport c/μ_{sp} tend vers zéro, et les deux auteurs admettent que cette valeur est fournie par l'intersection de la droite $c/\mu_{sp} = f(c)$ avec l'axe des concentrations).

Il semble donc, d'après nos résultats, que la relation exponentielle et la relation de ROBINSON, du moins, pour cette dernière, jusqu'à une concentration de 40 %, soient caractéristiques de deux états structuraux différents, tels que l'état initial et l'état limite d'une suspension thixotrope. Ceci est d'ailleurs confirmé par une remarque de TING, qui précise avoir adopté, comme valeur expérimentale de la viscosité, la valeur initiale lorsque les suspensions utilisées manifestaient un caractère de thixotropie.

Ainsi, la formule de ROBINSON serait applicable à un fluide de structure analogue à celle d'une suspension thixotrope, lorsque la répartition des particules au sein de la suspension n'a pas encore été modifiée par un cisaillement. Pour prendre un critère plus général, on peut parler, dans ces conditions, d'arrangement des particules au hasard. Quand on se rapproche de c_m , ceci n'est plus réalisé et les points s'écartent de la droite. On peut présumer que l'application continue d'un cisaillement à une suspension thixotrope va provoquer un réarrangement des particules pour donner une structure ordonnée, qui correspondrait à l'état rhéologique limite. Nous reviendrons sur cette question à la fin de ce chapitre.

Sur le plan théorique, les travaux de MOONEY (39) apportent une justification à la forme exponentielle, puisque l'auteur aboutit, pour une fraction polydispersée de répartition granulométrique continue, à la relation déjà citée au chapitre premier :

$$\text{Log } \mu_r = 2,5 \int_0^c \frac{dc_i}{1 - \int_0^c \lambda_{ji} dc_j}$$

...

Mais dans le cas présent, il s'est avéré impossible d'identifier à cette relation l'équation (6).

4 - 1 - 3) Signification de c_F .

Le changement de pente qui apparaît au voisinage de c_F sur les courbes 25 à 31, met en évidence une modification dans la loi de variation de la viscosité relative en fonction de la concentration. On peut penser logiquement que cette modification correspond à la transition entre deux états structuraux différents du système. A première vue il est évident que cette transition n'a aucun rapport avec l'apparition de la thixotropie, qui se produit à des concentrations beaucoup plus élevées. On pourrait supposer, par contre, que ce changement de pente est en relation avec le passage de l'écoulement newtonien au comportement non newtonien. Bien que c_0 et c_F ne soient définies que très approximativement, il semble impossible d'identifier les deux valeurs dans certains cas. En effet, c_F est toujours centré autour de 10 %, tandis que, pour la fraction de tamisagé entre 63 et 80 μ par exemple, une suspension de concentration 20 % est encore newtonienne.

Sur une courbe d'écoulement analogue à celles de la figure 16, la partie incurvée traduit une évolution de la structure de la suspension, jusqu'à ce que l'on ait atteint un équilibre, qui correspond à la partie linéaire. Si l'on fait l'hypothèse que c_F représente la concentration à partir de laquelle la structure des agglomérats dans cet état d'équilibre est vraiment établie, il n'est pas nécessaire d'admettre que cette valeur est identique à c_0 . En effet, un comportement non newtonien est lié, plutôt qu'à la présence d'agglomérats, à la possibilité qu'ont ces agglomérats d'être modifiés, quand on augmente le gradient de vitesse (évolution de la structure mentionnée ci-dessus). Or il est vraisemblable que, pour une concentration faible, de grosses particules auront tendance à former des agglomérats en petit nombre, peu volumineux, mais de structure compacte, alors que des particules de dimensions plus fai-

...

bles donneront plutôt des agglomérats de structure lâche, beaucoup plus vulnérables au cisaillement. C'est ce qui expliquerait l'augmentation de c_0 avec le diamètre moyen des particules de la phase solide. Bien entendu, ceci ne change rien au fait que, pour une concentration donnée, l'état d'équilibre relatif à un gradient de vitesse bien défini, correspond à un degré d'agglomération d'autant plus poussé, donc à une viscosité d'autant plus élevée, que les particules sont plus fines.

4 - 2 INFLUENCE DES PARAMETRES GRANULOMETRIQUES.

4 - 2 - 1) Diamètre moyen des particules et agglomération au sein de la phase dispersée.

Il est inutile de citer à nouveau tous les auteurs qui sont arrivés à des conclusions positives ou négatives, quant à l'influence du diamètre moyen des particules D_p , aussi bien pour des sphères que pour des particules irrégulières, mises en suspension dans des liquides polaires ou organiques.

Les quelques équations proposées, pour rendre compte d'une augmentation de la viscosité quand D_p diminue, peuvent se classer grossièrement en deux groupes.

Nous avons déjà vu la relation de D.G. THOMAS (50), dans laquelle D_p intervient par sa racine carrée :

$$\eta = \exp. \left[\left(2,5 + \frac{14}{\sqrt{D_p}} \right) c \right]$$

De même, et toujours pour des particules de forme irrégulière, WARD et WHITEMORE (54) ont montré, sur des suspensions de plexiglas, que l'on obtient plusieurs courbes : $\mu_r = f(c)$ suivant la dimension des grains et que la pente à l'origine de ces courbes varie linéairement

avec la racine carrée de la surface spécifique S_0 des poudres utilisées :

$$k = 1,85 + \gamma \sqrt{S_0}$$

Au contraire les résultats de notre travail sont à rapprocher de la relation mise en évidence par RICHARDSON (43), à partir des valeurs expérimentales données dans le tableau X.

TABLEAU X

Emulsions huile - eau	D_p moyen (μ)	μ_∞	$\mu_\infty \times D_p$ moyen
Globules dispersés de forme sphérique $c = 0,75$	0,55	250	140
Diam. moyen déterminé	0,95	140	130
par observation	0,2	60	130
au microscope	2,4	25	60

On peut voir sur ce tableau que, pour trois des quatre émulsions étudiées, la viscosité apparente à fort taux de cisaillement μ_∞ est inversement proportionnelle au diamètre moyen des globules dispersés:

$$\mu_\infty = \frac{A}{D_p}$$

Bien que la forme de cette relation, ainsi que la nature du paramètre rhéologique considéré ici ne soient pas les mêmes que pour l'équation (9), on retrouve néanmoins le fait que le diamètre D_p intervient quantitativement par son inverse.

Les différentes courbes : $\mu_r = f(c)$ obtenues par WARD et WHITEMORE (54) peuvent se ramener à une seule, si l'on considère, au lieu du volume réel, le volume hydrodynamique des particules. Ceci revient à

supposer que chaque grain est entouré d'une couche de liquide immobile, dont l'épaisseur dépend de l'état de surface du grain. Une supposition analogue a été utilisée par HATSCHEK (28) pour interpréter les résultats d'ODEN (40), l'épaisseur de la couche liquide étant alors constante, quelle que soit la dimension des particules.

Le même raisonnement, appliqué à nos résultats, conduit également à admettre l'existence, autour de chaque sphère, d'une couche de liquide d'épaisseur constante quel que soit son diamètre, et égale à 5μ . Cette valeur est manifestement trop élevée pour être vraisemblable. Toutefois, il est intéressant de remarquer que dans notre cas comme dans celui d'ODEN, le calcul de l'épaisseur de la couche adsorbée qui serait nécessaire pour rendre compte des valeurs expérimentales de la viscosité donne un chiffre indépendant du diamètre des grains. Ceci suggère que les résultats d'ODEN pourraient vérifier une loi semblable à celle que nous avons obtenue.

Si l'on rejette le principe d'une explication par le phénomène de solvatation, on doit attribuer les divergences entre les différents résultats publiés à un autre effet dont la présence éventuelle dépend des conditions expérimentales, c'est-à-dire de la nature des deux phases de la suspension. Dans cette optique, il est à noter que plusieurs auteurs qui ont trouvé une variation de la viscosité avec la dimension des grains signalent par ailleurs un effet d'agglomération doublé d'un comportement non newtonien.

En particulier, EVESON (17) a utilisé des sphères de plexiglas, dont les suspensions aqueuses ont un caractère newtonien, en présence d'une quantité donnée d'un agent dispersant. Pour de tels systèmes, on ne peut déceler une influence de la dimension des sphères sur la viscosité au-dessus d'un diamètre de 15μ environ. Or, c'est à partir d'un diamètre voisin (30μ) que l'on constate une insuffisance de la quantité d'agent mouillant utilisée jusqu'alors, pour maintenir les particules dispersées et conserver l'écoulement newtonien.

...

Au contraire, BROUGHTON et WINDEBANK (7) ont choisi, pour leur étude, un système présentant un effet d'agglomération marqué dans la phase dispersée. En plus de valeurs de la viscosité beaucoup plus élevées que ne le laissait prévoir la théorie, ils ont obtenu trois courbes: $\mu_r = f(c)$ suivant le diamètre des particules en suspension, la première commune à des sphères de verre de diamètre 50, 100 et 200 μ et les deux autres correspondant à des billes de verre et de kaolin, de diamètres respectifs 12 et 3 microns. Le tableau XI donne les résultats de ces deux dernières séries de mesures.

TABLEAU XI

Particules	Concentration	μ_r
Kaolin 3 microns	0,01	1,23
	0,02	1,33
	0,03	1,56
	0,04	1,72
	0,05	1,88
Verre 12 microns	0,02	1,12
	0,05	1,33
	0,07	1,49
	0,10	1,64

L'équation de ces courbes, de forme linéaire, peut être déterminée facilement et s'écrit :

$$\mu_r = 1 + 2,5 c \left(1 + \frac{B}{d_p}\right)$$

avec : $B = 18,8 \pm 0,9$

ce qui présente une analogie de forme assez étroite avec la relation (9).

...

Si elles ne permettent pas de conclure en toute certitude, ces considérations laissent à penser néanmoins que la variation de la viscosité d'une suspension avec la dimension des particules est liée à l'existence de forces attractives entre grains. Ceci est d'ailleurs assez logique, puisque ces forces conduisent à un effet d'agglomération plus ou moins poussé, qui s'accompagne d'une augmentation de viscosité. Or on admet généralement que le taux d'agglomération est d'autant plus élevé que la surface spécifique S_0 de la phase solide est plus grande et que S_0 varie en fonction inverse de la dimension des grains.

Il semble d'autre part, d'après les quelques exemples que nous avons donnés, que les relations (8) et (9) ne correspondent pas à un cas particulier mais que, pour des particules sensiblement sphériques, l'intervention dans l'expression de la viscosité d'un terme inversement proportionnel au diamètre moyen des particules solides soit au contraire un cas assez général.

+ - 2 - 2) Influence des paramètres de dispersion.

Nous avons noté au paragraphe 3 - 3 - 3 que lorsque la dispersion relative $\frac{\sigma}{D_p}$ de la phase solide varie peu (0,14 à 0,24) la viscosité d'une suspension est indépendante de ce paramètre. On peut ajouter quelques précisions à ce propos, si l'on considère les résultats de deux travaux d'EVESON et de ses collaborateurs (18, 19). Les conclusions de ces auteurs se résument comme suit :

- le rapport de dimensions de la phase solide, c'est-à-dire le rapport du diamètre de particule le plus faible au diamètre le plus fort, n'a pas d'influence marquée sur la viscosité d'une suspension.

- la viscosité est plutôt fonction de la forme de la courbe de répartition granulométrique, dans le sens indiqué par WILLIAMS et RICHARDSON. Mais cette influence n'est sensible que pour une fraction solide dont la répartition granulométrique affecte une forme discontinue.

Il faut souligner que l'étude expérimentale (18) utilisant des fractions solides de répartition granulométrique continue porte sur des suspensions newtoniennes, donc dans lesquelles les particules sont relativement dispersées. Il n'est pas certain a priori que ces conclusions soient encore valables, lorsque le taux d'agglomération au sein de la phase solide devient important.

4 - 3 THIXOTROPIE ET CYCLES SUCCESSIFS.

4 - 3 - 1) Thixotropie et modification structurale.

GREEN et WELTMANN (23) définissent la thixotropie comme une transformation de structure du fluide, isotherme et entièrement réversible, dans laquelle l'importance de la dégradation dépend de l'énergie fournie au système. De plus, quand on relâche la contrainte, la "restauration" de la structure ne se produit qu'avec un certain retard.

C'est ce qui explique la forme des cycles d'hystérèsis obtenus par certains auteurs. Mais il n'a pu être donnée aucune justification précise du fait que la courbe descendante d'un tel cycle est toujours une droite. Selon l'idée de GREEN et WELTMANN (23), si la phase descendante est décrite assez rapidement, il n'y a pas d'évolution de la structure du fluide, d'où la forme linéaire. Mais dans cette hypothèse, on devrait retrouver à la fin d'un cycle C_n le même état structural qu'au sommet de la courbe montante du même cycle. Tous les points du cycle suivant, C_{n+1} , doivent alors se trouver à gauche de C_n (fig. 18) et il est impossible de rendre compte du recouvrement partiel des cycles successifs que nous avons observé expérimentalement.

Les courbes représentées fig. 21 traduisent plusieurs possibilités d'évolution d'une même suspension, placée dans des conditions de cisaillement identiques. Or la façon dont évolue un système floculé, soumis à un ensemble d'actions extérieures bien défini, est essentiellement

fonction des phénomènes d'interface à la surface des particules. Il est possible par exemple de concevoir théoriquement des systèmes pour lesquels l'action continue d'un cisaillement conduit à une agglomération de plus en plus poussée de la phase dispersée. Le type de courbe (b) s'expliquerait dans ce contexte, par une refloculation à partir du temps $t = t_0$. Quant à l'évolution des poudres de polystyrène utilisées, qui ressort clairement de la figure 22, nous pensons qu'il s'agit d'une modification de l'état de surface des grains, qui ne se manifeste qu'à partir du moment où les phénomènes d'interface prennent une importance prépondérante, c'est-à-dire au-dessus d'une concentration de 20 %.

Pour les phénomènes réguliers au contraire, nous avons vu au paragraphe 3 - 3 - 2 qu'il existe une "continuité" entre l'état rhéologique des suspensions non thixotropes et l'état rhéologique limite des suspensions thixotropes. Tout se passe comme si le fluide était caractérisé par une seule viscosité μ_L , fonction de la concentration et du diamètre moyen des particules, la thixotropie venant seulement se surimposer au phénomène "de base" (caractérisé par les courbes d'écoulement représentées fig. 16). Ceci est incompatible avec l'hypothèse souvent admise d'une destruction des agglomérats, pour expliquer la diminution de viscosité apparente, quand on cisaille une suspension thixotrope. Par contre, on peut rendre compte du résultat précédent, si l'on suppose que les agglomérats restent stables en moyenne, et que le cisaillement crée seulement des modifications dans l'arrangement des particules au sein des agglomérats, pour donner une structure plus ordonnée. Ceci s'oppose nettement aux variations irrégulières, du couple dû à l'effet visqueux en fonction du temps, qui correspondraient, nous venons de le voir, à une croissance ou à une destruction des agrégats.

4 - 3 - 2) Recherche d'une expression mathématique.

Nous avons essayé de décrire les résultats expérimentaux par un processus du premier ordre, représenté par une équation du type :

...

$$\tau + \lambda_1 \frac{d\tau}{dt} = \mu_L (D + \lambda_2 \frac{dD}{dt}) \quad (12)$$

où λ_1 , λ_2 et μ_L sont trois paramètres constants caractéristiques du fluide et τ est la contrainte tangentielle correspondant à un gradient de vitesse D (λ_1 et λ_2 ont la dimension d'un temps).

Solution de l'équation (12)

Si $T(p)$ et $\Delta(p)$ sont les transformées de LAPLACE de $\tau(t)$ et $D(t)$, l'équation (12) devient :

$$T(p) + \lambda_1 p T(p) - \lambda_1 \tau(0) = \mu_L [\Delta(p) + \lambda_2 p \Delta(p) - \lambda_2 D(0)]$$

soit :

$$T(p) = \mu_L \Delta(p) \frac{1 + \lambda_2 p}{1 + \lambda_1 p} + \frac{\lambda_1 \tau(0) - \mu_L \lambda_2 D(0)}{1 + \lambda_1 p}$$

Si l'on pose :

$$a_1(p) = \mu_L \Delta(p) \frac{1 + \lambda_2 p}{1 + \lambda_1 p}$$

$$a_2(p) = \frac{\lambda_1 \tau(0) - \mu_L \lambda_2 D(0)}{1 + \lambda_1 p}$$

le terme $a_2(p)$ a pour original :

$$a_2(p) \square \left\{ \tau(0) - \mu_L \frac{\lambda_2}{\lambda_1} D(0) \right\} \exp \left(- \frac{t}{\lambda_1} \right)$$

et le terme $a_1(p)$ peut s'écrire :

$$a_1(p) = \mu_L \Delta(p) \frac{\lambda_2}{\lambda_1} + \mu_L \frac{\Delta(p)}{\lambda_1^2} \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\frac{1}{\lambda_1} + p}$$

...

Il en résulte, par application du théorème de BOREL :

$$a_1(p) \left[\mu_L \frac{\lambda_2}{\lambda_1} D(t) + \mu_L \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1^2} \int_0^t D(\theta) \exp\left(\frac{\theta - t}{\lambda_1}\right) d\theta \right]$$

En définitive l'expression générale de la solution est

$$\begin{aligned} \mathcal{C}(t) = & \mu_L \frac{\lambda_2}{\lambda_1} D(t) + \mu_L \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1^2} \int_0^t D(\theta) \exp\left(\frac{\theta - t}{\lambda_1}\right) d\theta + \\ & \left(\mathcal{C}(0) - \mu_L \frac{\lambda_2}{\lambda_1} D(0) \right) \exp\left(-\frac{t}{\lambda_1}\right) \end{aligned} \quad (13)$$

4 - 3 - 2 - 1) Cisaillement à vitesse de rotation constante du cylindre extérieur:

a) Calcul de $\mathcal{C}(t)$.

Dans le cas d'un viscosimètre à faible espace annulaire, vu les conditions d'adhérence du fluide aux parois, on peut montrer que le gradient de vitesse est bien défini et constant dans toute la masse cisailée. Dans notre cas, au contraire, on ne peut prétendre imposer le gradient de vitesse sur toute l'épaisseur de la suspension, mais seulement le mouvement des parois. On est donc obligé d'adopter pour la valeur de D à la paroi du cylindre intérieur fixe (sur lequel on mesure le couple résistant) une expression fonction du temps.

Suivant les conditions physiques du problème :

$$\begin{aligned} \text{Pour } t = 0 & \quad \omega = 0 \\ \text{Pour } t = 0 + \varepsilon & \quad \omega = \omega_1 \end{aligned}$$

...

soit, en utilisant la fonction de HEAVISIDE :

$$\omega = \omega_1 Y(t)$$

$Y(t)$ représentant la fonction échelon unitaire.

Il en résulte, pour le gradient de vitesse à la paroi du cylindre intérieur, l'expression :

$$D = k \omega_1 f(t) Y(t)$$

où k est une constante qui tient compte de la géométrie de l'appareil et $f(t)$ la fonction du temps dont nous avons parlé au début de ce paragraphe. La forme de cette fonction est suggérée par les résultats expérimentaux des expériences de cisaillement à vitesse constante, qui donnent, pour les premières minutes, une variation homographique de μ_t en fonction de t .

$$\mu_t = b + \frac{M}{t+a} \quad (14)$$

On adopte pour D :

$$D = k \omega_1 \left(1 + \frac{m}{t+h}\right) Y(t)$$

où m et h sont des constantes caractéristiques à la fois du fluide et de la géométrie du viscosimètre rotatif, et on calcule l'expression (13) avec, comme conditions initiales :

$$\mathcal{C}(0) = 0$$

$$D(0) = 0$$

$$\mathcal{C}(t) = \mu_L \frac{\lambda_2}{\lambda_1} k \omega_1 \left(1 + \frac{m}{t+h}\right) Y(t) + \mu_L \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\lambda_1^2} k \omega_1$$

$$\int_0^t \left(1 + \frac{m}{\theta+h}\right) \exp\left(-\frac{\theta-t}{\lambda_1}\right) Y(\theta) d\theta$$

...

On obtient ainsi, après simplifications :

$$\begin{aligned} \tau(t) = \mu_L k \omega_1 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_1}\right) \right] \gamma(t) + \mu_L \frac{\lambda_2}{\lambda_1} k \omega_1 \left[\exp\left(-\frac{t}{\lambda_1}\right) + \frac{m}{t+h} \right] \\ + \mu_L \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) k \omega_1 \frac{m}{\lambda_1} \exp\left(-\frac{t+h}{\lambda_1}\right) \left[\text{Log} \frac{t+h}{h} + \frac{t}{\lambda_1} + \frac{1}{4} \frac{(t+h)^2 - h^2}{\lambda_1^2} + \right. \\ \left. + \dots \right] \gamma(t) \quad (15) \end{aligned}$$

On vérifie que :

$$\begin{aligned} \text{Pour } t \longrightarrow +\infty \quad \tau \longrightarrow \mu_L k \omega_1 \\ \tau = 0 + \varepsilon \quad \tau = \tau_0 \simeq \mu_L \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \left(1 + \frac{m}{h} \right) \end{aligned}$$

La viscosité apparente du temps t s'exprime sous la forme :

$$\mu_t = \frac{\tau(t)}{k \omega_1}$$

En effet, on fait l'hypothèse que le fluide est newtonien, ce qui n'est pas le cas des suspensions que nous avons examinées. Mais ceci ne restreint pas la généralité du problème car il suffirait, pour passer au cas d'un fluide de BINGHAM de remplacer, dans l'équation (12) τ par $\tau - \tau_y$. Sur le plan numérique les valeurs obtenues à partir de la relation ci-dessus sont, en toute rigueur comparables à nos valeurs expérimentales, puisque ces dernières ont été calculées en utilisant l'expression

$$\mu_t = \frac{\tau_1(t) - \tau_2(t)}{k (\omega_1 - \omega_2)}$$

Pour les premières minutes de cisaillement, si λ_1 est grand, la variation des termes exponentiels est négligeable devant celle du terme homographique et on retrouve la relation (14) avec :

...

$$b = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \mu_L$$

$$M = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \mu_{Lm}$$

$$a = h$$

On peut en déduire, en considérant les résultats expérimentaux décrits par l'équation (14) les valeurs de $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ et m. Ces valeurs sont données par le tableau XII.

TABLEAU XII

Fraction	c	a	b	M	μ_L	μ_1	$\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$	$D_p(\mu)$
Elutriation n° 5	0,35	2,00	5,30	5,79	4,11	8,03	1,29	25
Elutriation n° 4	0,348 0,45	4,47 3,21	3,88 6,76	8,76 39,5	3,46 5,63	5,87 20	1,12 1,20	33
Elutriation n° 3	0,35 0,45	5,7 3,12	3,16 5,31	10,8 28,5	3,15 5,01	5,12 14,5	1,0 1,06	43
Elutriation n° 2	0,31 0,40 0,497	5,67 2,83 0,66	2,61 4,33 5,55	5,14 5,97 11,3	2,87 3,70 6,38	3,51 6,79 35	0,91 1,17 1,34	49

D'après l'équation (12), le rapport $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ est caractéristique du fluide seul. Ce tableau montre que ce rapport croît de façon continue en fonction de la concentration, pour une fraction granulométrique donnée, tandis qu'à concentration égale, il varie en fonction inverse du diamètre moyen des particules solides (exception faite pour les deux dernières valeurs). Mais cette divergence n'est pas significative, vu la précision du calcul de $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$.

...

ou l'accord avec nos résultats.

Le tableau XIII présente, pour deux suspensions de la fraction d'élutriation n° 4, les valeurs de la viscosité apparente μ_t à différents instants t , mesurées expérimentalement et calculées à partir de l'équation (15).

Pour faire ce calcul, il est nécessaire de connaître λ_1 . Nous avons pris plusieurs valeurs de ce paramètre et constaté qu'il existe effectivement une valeur pour laquelle l'accord est bon entre la théorie et l'expérience. Ceci montre que le schéma adopté est valable pour décrire les résultats expérimentaux.

TABLEAU XIII

1) Fraction d'élutriation n° 4

Concentration : 0,35

$a = 4,5$; $M = 8,8$; $b = 3,9$; $\mu_L = 3,46$; $\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = 1,12$; $\lambda_1 = 50$

Temps (mn)	μ_t calculée	μ_t mesurée
1	5,50	5,47
10	4,43	4,47
50	3,79	3,69
60	3,66	3,58

2) Fraction d'élutriation n° 4

Concentration : 0,45

$a = 3,2$; $M = 39,5$; $b = 6,8$; $\mu_L = 5,63$; $\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = 1,20$; $\lambda_1 = 160$

Temps (mn)	μ_t calculée	μ_t mesurée
1	16,3	16,3
20	8,55	8,40
40	7,69	7,59
80	6,96	6,87
120	6,51	6,53
160	6,09	6,33

λ_1 croît fortement avec c ; ici $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$ ne varie que de 10 % tandis que λ_1 triple.

Cycles.

Si l'on dispose de n vitesses de rotation du cylindre extérieur, les variations de ω pendant la phase montante du premier cycle peuvent se représenter par l'expression suivante :

$$\omega = \omega_1 Y(t) + \sum_{i=1}^n (\omega_i - \omega_{i-1}) Y(t - t_{i-1})$$

avec : $t_{j+1} - t_j = \Delta t$

Δt étant le temps passé sur chaque vitesse et nécessaire pour faire la mesure du couple C .

Il en résulte pour $D(t)$ la valeur :

$$D(t) = k \left[\omega_1 Y(t) + \sum_{i=1}^n (\omega_i - \omega_{i-1}) Y(t - t_{i-1}) \right] \left(1 + \frac{m}{t+h} \right)$$

Les conditions initiales sont ici les mêmes que dans le cas précédent :

$$D(0) = 0$$

$$\mathcal{C}(0) = 0$$

La relation (13) permet alors d'obtenir une expression générale pour $\mathcal{C}(t)$, à partir de laquelle on peut calculer $\mathcal{C}(t_1)$, $\mathcal{C}(t_2)$ etc... Ces valeurs, reportées en fonction des vitesses ω_1 , ω_2 , correspondantes donnent une courbe analogue aux courbes expérimentales.

Par contre, on ignore ce qui se passe au sein de la suspension, au cours de la phase descendante du cycle. Quelles que soient les hypothèses faites sur $D(t)$, nous n'avons pu justifier théoriquement la forme

...

linéaire de la courbe descendante et rendre compte simultanément du recouvrement des cycles successifs et de l'obtention d'un cycle limite. Ces deux résultats s'expliquent si l'on admet une reconstruction partielle de la structure pendant la phase descendante. Le cycle limite correspondrait alors au moment où l'on se retrouve, à la fin de la phase descendante, dans le même état structural qu'au début de la phase montante du même cycle. Tous les cycles suivants vont alors se superposer, à condition qu'ils soient tous décrits dans le même temps. Mais il est difficile de transcrire ces hypothèses sous forme mathématique et de les introduire dans les calculs.

*

*

*

*

CONCLUSION

- - - - -

Selon S.G. WARD, la viscosité relative d'une suspension stable de sphères rigides dans un liquide polaire est indépendante de la dimension des sphères. Nous avons pu montrer au contraire que, pour des billes de polystyrène en suspension dans un liquide organique, la viscosité subit une influence marquée du diamètre moyen D_p des particules solides.

Toutes les suspensions que nous avons examinées manifestent un comportement non newtonien à partir d'une concentration minimum c_0 qui augmente avec D_p . A partir de 20 % environ, on observe un comportement thixotrope.

Dans l'état rhéologique limite, défini par application continue d'un cisaillement à vitesse de rotation constante, la viscosité relative varie exponentiellement avec la concentration et l'effet du diamètre moyen peut être défini quantitativement sous une forme simple :

Pour $c > c_F \sim 10 \%$

$$\mu_r = k \exp \left[2,5 c \left(1 + \frac{B}{D_p} \right) \right]$$

Pour $c < c_F$: $k = 1$

Dans l'état initial, la relation de ROBINSON s'applique avec une précision correcte, jusqu'à une concentration de 40 % environ.

Nous avons fait l'hypothèse que cet état initial correspond à un arrangement des particules au hasard, l'action continue d'un cisaillement provoquant

...

dans le réseau des agrégats lesquels restent stables en moyenne, une réorganisation pour conduire à une structure plus ordonnée.

Dans ces conditions, il est possible de décrire les résultats des expériences de cisaillement à vitesse constante par un processus du premier ordre. Le même processus permet de rendre compte de la forme de la courbe montante des cycles d'hystérésis obtenus par un cisaillement à vitesse de rotation croissante jusqu'à une valeur maximum ω_0 , puis décroissante jusqu'à la valeur initiale, pour croître et décroître à nouveau, etc... Mais nous n'avons pu justifier simultanément la forme linéaire de la courbe descendante et le recouvrement partiel des cycles ainsi que l'obtention d'un cycle limite par la méthode de cyclisations successives. Nous pensons que ceci est dû à la trop grande simplicité des hypothèses faites quant au comportement mécanique du système pendant la phase descendante du cycle.

Il ressort de ce travail que, dans de nombreux cas, le facteur essentiel qui détermine le comportement rhéologique d'une suspension est la présence éventuelle de forces d'attraction entre les particules. Ces forces provoquent la formation d'une structure agglomérée, dont la géométrie dépend des conditions expérimentales, c'est-à-dire surtout de la nature des deux phases. En particulier plusieurs lois de variation de la viscosité relative en fonction de la concentration sont proposées dans la littérature. Or nous avons montré par exemple que la forme exponentielle d'une part et la forme homographique donnée par ROBINSON d'autre part peuvent s'appliquer à la même suspension, mais dans des états structuraux différents. De même, il semble que l'influence de la dimension des particules, que nous avons pu mettre en évidence, ne soit pas un caractère général à toutes les suspensions, mais soit lié à la présence d'agrégats permanents au sein de la phase solide.

Il apparaît donc comme nécessaire de connaître de façon plus

...

approfondie les phénomènes mécaniques qui se produisent au niveau de la particule, ainsi que la nature des forces d'interaction entre grains. Vu la complexité de la question, très peu d'études y ont été consacrées. Mais cette méthode d'approche du problème semble la seule qui permette une compréhension claire du phénomène.

LISTE BIBLIOGRAPHIQUE

-:-:-:-

- (1) ARRHENIUS S. - Z. Physik. Chem. 1, 285-98 (1887).
- (2) ARRHENIUS S. - Med. K. Vetenskapakad. Nobelinst. 4, 13 (1916).
- (3) DE BRUIJN H. - Rec. Trav. Chim. 61, 863 (1942).
- (4) BANCELIN M. - Kolloid Z. 9, 154-6 -(1911).
Compt. Rend. 152 1582 (1911).
- (5) BRINKMAN H.C. - J. Chem. Phys. 20, 571 (1952).
- (6) BROUGHTON J. et SQUIRES L. - J. Phys. Chem. 42, 253 (1938).
- (7) BROUGHTON G. et WINDEBANK C.S. - Ind. Engg. Chem. 30, 407 (1938).
- (8) COULTER W.H. - Proc. Nat. Elec. Conf. 12, 1034 (1956).
- (9) CHICK H. - Biochem. J. 8, 261 (1914).
- (10) DUCLAUX J. et SACHS M.D. - J. Chim. Phys. 28, 511-6 (1931).
- (11) DONNET J.B. - J. Chim. Phys. 48, 563-8 (1951).
- (12) Mc DOWELL O.M. et USHER F.L. - Proc. Roy. Soc. (London) A 131 564-76
(1931).
- (13) EINSTEIN A. - Ann. Phys. Lpz 19, 289 (1906).
Ann. Phys. Lpz 34, 591 (1911).
- (14) EIRICH F., BUNZL M. et MARGARETHA H. - Kolloid Z. 75, 50 (1936).
- (15) EIRICH F. et GOLDSCHMID O. - Kolloid Z. 81, 7 (1937).
- (16) EVESON G.F. - Thèse - Birmingham (1950).
- (17) EVESON G.F. - J.O.C.C.A. 40, 456-77 (1957).
- (18) EVESON G.F. - J.O.C.C.A. 41, 150-5 (1958).
- (19) EVESON G.F., WARD S.G. et WHITEMORE R.L. - Disc. Faraday Soc. 11, 11
(1951).
- (20) FRICKE H. - Phys. Rev. 24, 575 (1924).
- (21) GOLD O. - Dissertation Vienna (1937).

...

- (22) GREEN H. et WELTMANN R.N. - J. Appl. Phys. 14, 569-76 (1943).
- (23) GREEN H. et WELTMANN R.N. - Ind. Engg. Chem. Anal. Ed. 15, 201 (1943).
- (24) GREEN H. et WELTMANN R.N. - Ind. Engg. Chem. Anal. Ed. 15, 424 (1943).
Ibid. 18, 167 (1946).
- (25) GUTH E. et SIMHA R. - Kolloid Z. 74, 266 (1936).
- (26) HARRISON W. - J. Soc. Dyers et Colourists 27, 84-8 (1911).
- (27) HATSCHEK E. - Kolloid Z. 7, 301 (1910).
- (28) HATSCHEK E. - Trans. Faraday Soc. 9, 80 (1913).
- (29) HATSCHEK E. et JANE R.S. - Kolloid Z. 40, 53-8 (1926).
- (30) HIGGINBOTHAM G. - Thèse - Birmingham (1951).
- (31) HUMPHREY E. et HATSCHEK E. - Proc. Phys. Soc. (London) 29, 274 (1916).
- (32) JOSHI S.S. - Kolloid Z. 34, 280 (1924).
- (33) KUBITSCHKEK H.E. - Research 13, 128-35 (1960).
- (34) KUBITSCHKEK H.E. - Nature 182, 234 (1958).
- (35) LECOMTE DU NOUY - J. Gen. Physiology 5, 429 (1923).
Revue Scientifique 28 (1931).
Science 82, 254 (1935).
Ann. Inst. Past.
- (36) LYTTLETON D.V. et TRAXLER R.N. - Ind. Engg. Chem. 28, 1011 (1948).
- (37) MARK H. et RAFF R. - Physical Chemistry of High Polymeric Systems -
New-York - (1950) Vol. II p. 286 (Interscience-
Scde Edition).
- (38) MASON SG. et COLL. - J. Colloid Sci. 6, 354 (1951).
J. Colloid Sci. 7, 354 (1952).
Can. J. Chem. 32, 763 (1954).
Can. J. Chem. 33, 763 (1955).
- (39) MOONEY M. - J. Colloid Sci. 6, 162 (1951).
- (40) ODEN S. - Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis 3 N° 4
(1913).
- Z. Physik. Chem. 80 709-46 (1912).
- (41) PRYCE JONES J. - Proc. Univ. Durham Phil. Soc. 10, 427 (1947).

- (42) RICHARDSON E.G. - Kolloid Z. 65, 32 (1933).
- (43) RICHARDSON E.G. - J. Colloid Sci. 8, 367 (1953).
- (44) RICHARDSON E.G. - "'Flow Properties of Disperse Systems'"
J.J. HERMANS pp. 59-60 (1953).
- (45) ROBINSON J.V. - J. Phys. Colloid Chem. 53, 1042 (1949).
Ibid. 55, 455 (1951).
- (46) ROSCOE R. - Brit. J. Appl. Phys. 3, 267 (1952).
- (47) SADRON C. - "Flow Properties of Disperse Systems"
J.J. HERMANS - p. 131 (1953).
- (48) SAITO N. - J. Phys. Soc. Japan 5, 4 (1950).
- (49) SIMHA R. - J. Appl. Phys. 23, 1020 (1952).
- (50) THOMAS D.G. - A.I.Ch. E.J. 2 N° 3, 310 (1963).
- (51) TING P.P. - Thèse - Université de Missouri (1952).
A.I.Ch.E.J. 3 N° 1, 115 (1957).
- (52) TREVAN J.W. - Biochem. J. 12, 60 (1918).
- (53) VAND V. - J. Phys. Colloid Chem. 52, 277, 300, 314 (1948).
- (54) WARD S.G. et WHITEMORE R.L. - Brit. J. Appl. Phys. 1, 325 (1950).
- (55) WARD S.G. - J.C.C.C.A. 38, 9 (1955).
- (56) WHITEMORE R.L. - Thèse - Birmingham (1949).
- (57) WHITEMORE R.L. - J. Inst. Fuel 30, 238 (1957).
- (58) WILLIAMS P.S. - Dis. Faraday Soc. N° 11, 47-55 (1951).
- (59) WILLIAMS P.S. - Size and Shape Factor in Colloidal Systems
Faraday Society (1952) p. 47.

* *

*

NOTATIONS

-:-:-:-

A	Aire des cycles d'hystérésis de thixotropie
A_L	Aire du cycle limite
B_1, B_2	Constantes
C	Couple résistant, dû à l'effet visqueux, sur le cylindre intérieur du viscosimètre
C_t	Couple résistant à l'instant t
C_L	Couple limite
D	Gradient de vitesse
D_F	Diamètre moyen d'une fraction granulométrique calculé sur une base pondérale
E	Force électromotrice
R, R_1, R_2	Résistances
S_c	Surface spécifique d'une poudre
V	Potentiel
c	concentration
c_0	concentration à laquelle apparaît le comportement non newtonien
c_T	" " " la thixotropie
c_F	valeur marquant la limite entre les deux domaines de concentrations
c_m	concentration théorique maximum d'une suspension de sphères
d	diamètre d'une sphère
h	hauteur du plongeur immergé
i	intensité qui traverse le cadre du galvanomètre lorsque l'équilibre est établi
p	pression hydrostatique
t	temps
$\vec{v}$	vecteur vitesse du liquide dispersant, de composantes u, v, w.
α_1, α_2	coefficients expérimentaux (= $\frac{\text{Log } M_r}{c}$)

...

θ	Température
λ_1, λ_2	Coefficients rhéologiques caractéristiques du fluide étudié
λ_{ji}	Coefficient d'entassement des sphères d'espèce i par rapport aux sphères d'espèce j (MOONEY)
μ	Viscosité dynamique
μ_r	" relative
μ_{sp}	" spécifique
μ_s	" de la suspension
μ_c	" du liquide
μ_i	" relative initiale
μ_t	" relative à l'instant t
μ_L	" " limite
ρ_o	Résistivité du liquide
ρ_L	Masse spécifique du liquide
ρ_s	" " du solide
ρ_{ij}	Rapport de dimension de deux espèces i et j de particules sphériques
σ	Ecart type pondéral d'une fraction granulométrique
$\frac{\sigma}{D_p}$	Dispersion relative
τ	Contrainte tangentielle de cisaillement
φ	Fluidité
ω	Vitesse de rotation angulaire du cylindre extérieur du viscosimètre.

D E U X I E M E T H E S E

-:-:-:-

Proposition donnée par la Faculté :

REACTIONS DIRECTES CARBONE - AZOTE

-:-:-:-:-

Vu et approuvé

Nancy, le 1964

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. AUBRY

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le 1964

Le Recteur de l'Académie de Nancy

Président du Conseil d'Université

P. IMBS

